



# Etude du comportement micro-nanotribologique de matériaux fonctionnalisés pour les MEMS

Anne Domatti

## ► To cite this version:

Anne Domatti. Etude du comportement micro-nanotribologique de matériaux fonctionnalisés pour les MEMS. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : 2014BESA2013 . tel-01079719

**HAL Id: tel-01079719**

**<https://theses.hal.science/tel-01079719>**

Submitted on 3 Nov 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

# Etude du comportement micro-nanotribologique de matériaux fonctionnalisés pour les MEMS

■ Anne DOMATTI



# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

N° 0 0 0

THÈSE présentée par

Anne DOMATTI

pour obtenir le

Grade de Docteur de  
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Matériaux**

## Etude du comportement micro-nanotribologique de matériaux fonctionnalisés pour les MEMS

Unité de Recherche :  
FEMTO-ST

Soutenue publiquement le 28 mai 2014 devant le Jury composé de :

Hassan ZAHOUANI	Rapporteur/Président du jury	Professeur à l'Ecole Centrale de Lyon
José-Marie LOPEZ-CUESTA	Rapporteur	Professeur à l'Ecole des mines d'Alès
Patrice BERCOT	Examineur	MCF HDR à l'ENSMM de Besançon
Pascal CARRIERE	Examineur	MCF à l'Université du Sud Toulon
Jamal TAKADOUM	Directeur de thèse	Professeur à l'ENSMM de Besançon
Philippe STEMPFLE	Encadrant de thèse	MCF à l'ENSMM de Besançon





# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département Micro-Nano Sciences et Systèmes (MN2S) de l'Institut FEMTO-ST. J'exprime toute ma gratitude à MM. Nicolas Chaillet, directeur de l'Institut, et Frédéric Chérioux, directeur de MN2S, de m'avoir accueillie et permis d'élaborer mes recherches dans d'excellentes conditions.

Je tiens tout d'abord à remercier MM. Jamal Takadoum, directeur de thèse, et Philippe Stempflié, encadrant de thèse, de leur disponibilité, leurs conseils, leur soutien ainsi que pour la correction de ce mémoire. Je remercie particulièrement Philippe d'avoir toujours été à mon écoute ; du temps donné à répondre à mes interrogations ; des idées, précisions... qu'il m'a apportées ; pour la place faite dans son bureau ...

Que MM. les professeurs Hassan Zahouani et José-Marie Lopez-Cuesta, trouvent ici toute ma reconnaissance d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette étude et à MM. Pascal Carrière et Patrice Berçot de faire partie de ce jury.

Cette thèse n'aurait pas pris tout son sens sans le travail de MM. Pascal Carrière pour les analyses réalisées en AFM et Olivier Pantalé pour les simulations numériques par éléments finis. Merci aussi à M<sup>me</sup> Thérèse Leblois pour sa gentillesse, ses discussions et ses conseils concernant la gravure du silicium et à Aurélien Besnard pour les images profilométriques interférométriques.

Un grand merci à Jean-Marc, Fred, Joël, Christelle, Joseph, Christine et Bernard ..., et à toutes les personnes que j'ai croisées, que je n'ai pas citées, mais qui se reconnaîtront.

Paradoxalement, merci, aussi, à ceux qui m'ont dit incapable. En piquant mon orgueil au vif, ils m'ont donné l'envie de leur prouver le contraire et la ténacité pour leur donner tort.

Merci, à toi, Yoda qui est paraît-il mon maître à écrire... Thanks to the Man Ounoze!!!

Pour terminer, je remercie et dédie cette thèse à tous mes proches qui m'ont supportée dans tous les sens du terme... :

Mumu pour les soirées du jeudi et tous ces petits riens qui font tout...,

Ma famille et particulièrement :

Marie-José, pour sa présence et le poids... de son soutien gourmand... qui donne formes... et matière... à mon prochain défi... ; en éliminer les restes...,

Ma mère-poule..., sans qui rien ne serait..., mon « refuge » qui m'a toujours aidée, soutenue, encouragée dans les moments difficiles et appris qu'il faut terminer ce qui est entrepris, le « bien faire et laisser braire »...,

Merci à toi, Cédric, pour ta présence à mes côtés, ton soutien durant ces années. Toi qui as été disponible et a su me remonter le moral quand j'en avais besoin. Toi qui as assuré, pratiquement seul, toute la logistique du quotidien. A notre avenir.

# Introduction générale

D'une manière générale, les problèmes de frottement et d'usure sont complexes à analyser dans la mesure où, dans le contact, on assiste à un couplage d'effets mécaniques, thermiques et physicochimiques qui contrôlent le comportement tribologique du système considéré.

Avec la miniaturisation des systèmes, les efforts normaux appliqués sont souvent très faibles et les forces de surface, qui sont négligées dans la tribologie classique, deviennent prépondérantes. Dans le domaine des dispositifs miniatures, les microsystèmes électro-mécaniques (MEMS) ont connu ces dernières années un développement extrêmement rapide et leur étude continue de susciter l'intérêt de nombreuses équipes de recherche à travers le monde.

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse traite de la problématique du frottement et de l'usure dans les microsystèmes. Contrôler le frottement et réduire l'usure permet d'augmenter la durée de vie et d'améliorer la fiabilité des MEMS.

Nous nous sommes intéressés ici au matériau silicium qui est le matériau de référence pour l'élaboration des MEMS. En effet, en plus de ses qualités de semi-conducteur, le silicium possède des propriétés mécaniques intéressantes (élasticité, résistance...). On peut ajouter à cela le fait que les technologies de micro-usinage appliquées à ce matériau permettent la réalisation de structures dont les dimensions sont de l'ordre de quelques microns à quelques millimètres, avec une précision de l'ordre de la centaine de nanomètres (ex : poutre, cantilever, membrane, comb-drive...).

Afin d'augmenter la durée de vie des MEMS et améliorer leur fiabilité, il est indispensable de maîtriser le frottement et l'usure aux points de contact ainsi que les phénomènes d'adhésion et de capillarité. Différentes techniques peuvent être mises en œuvre pour atteindre cet objectif. Elles sont généralement divisées en deux groupes.

- Le premier groupe rassemble les méthodes basées sur la réduction des forces d'adhésion et de frottement par minimisation de l'énergie de surface. Elle utilise généralement des dépôts de films minces. Les propriétés chimiques des surfaces peuvent être modifiées, soit par le dépôt de films minces en phase vapeur (CVD ou PVD), soit par le dépôt de films monomoléculaires (films de Langmuir-Blodgett (LB) ou de monocouches auto-assemblées (SAMs)). Les MEMS, dont la taille varie de quelques microns à quelques dizaines de nanomètres, sont composés de plusieurs assemblages séparés de quelques centaines de nanomètres. Pour assurer la lubrification de ces systèmes, les films monomoléculaires sont particulièrement bien adaptés du fait de leur faible épaisseur (de l'ordre de quelques nanomètres). Les films de Langmuir-Blodgett sont transférés à la surface du

substrat à partir d'un liquide tandis que les monocouches auto-assemblées se forment spontanément en solution ou en phase vapeur sur le substrat. La nature des molécules employées et l'homogénéité des revêtements élaborés ont une grande influence sur le comportement tribologique des surfaces. Parmi les polymères utilisés, les molécules de silanes possèdent une bonne affinité vis-à-vis des surfaces de silicium. Les monocouches auto-assemblées (SAMs : Self Assembled Monolayers) d'octadécyltrichlorosilane (OTS) ou de perfluoroalkylsilane greffées sur des surfaces polies permettent d'obtenir de bons résultats concernant le frottement, l'adhérence et l'usure. Ces monocouches étant particulièrement sensibles aux effets dus à la température et à l'humidité, ces deux paramètres seront contrôlés dans nos essais. Par ailleurs, la littérature relative aux monocouches ne faisant jamais mention du rôle de l'orientation cristallographique du substrat silicium sur le comportement tribologique des systèmes étudiés, nous nous sommes particulièrement penchés sur cette question en réalisant une étude comparative sur des substrats silicium présentant différentes orientations : Si(111), Si(100) et Si(110).

- Le second groupe est constitué par les techniques de modification de topographie des surfaces en contact. La modification de l'aire de contact, utilisant les techniques de gravures sèches, permet de créer des surfaces présentant certaines propriétés de mouillabilité. Pour réduire l'aire de contact entre les surfaces antagonistes et améliorer le comportement tribologique des MEMS, nous avons réalisé des surfaces microstructurées par DRIE (Deep Reactive Ion Etching) de manière à créer des motifs topographiques de périodicité désirée.

Nous mettrons, dans le présent travail, ces deux approches en œuvre et nous analyserons l'effet de leur couplage sur le comportement tribologique des couples substrat/revêtement étudiés. Ceci sera illustré par l'étude de molécules d'OTS greffées sur des microstructures périodiques. Ces dernières sont obtenues par DRIE sur un substrat silicium dans le but d'obtenir des modèles de frottement calqués sur ceux de mouillabilité (Wenzel et Cassie-Baxter).

Une attention particulière sera portée à l'influence de la topographie du substrat sur la qualité de greffage et sur le comportement nanotribologique des monocouches d'alkyltrichlorosilane. Ces résultats nous conduiront à l'utilisation d'une technique permettant d'imprimer des motifs nanométriques périodiques cumulant les qualités des deux approches précédentes.

La présente thèse comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographie générale et à la présentation du sujet de la thèse.

Le second chapitre concerne la méthodologie expérimentale. Il décrit l'ensemble des protocoles et dispositifs expérimentaux d'élaboration des surfaces fonctionnalisées, les techniques d'analyse et de caractérisation des monocouches auto-assemblées d'alkyltrichlorosilane greffées sur les substrats de silicium. Pour finir, le principe du nanotribomètre multi-asperités employé pour étudier le comportement nanotribologique des échantillons est décrit.

Les troisième et quatrième chapitres regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les monocouches auto-assemblées d'alkyltrichlorosilane greffées sur des wafers de silicium.

- Dans le troisième chapitre nous analysons les propriétés physico-chimiques et structurales des monocouches d’alkyltrichlorosilane déposées sur des substrats de silicium polis présentant différentes orientations cristallographiques. Leur comportement tribologique a été étudié en faisant varier : la longueur de la chaîne alkyle des molécules, la pression de contact, la vitesse et la distance de glissement, le taux d’humidité relative, la température du substrat, la densification et la croissance du film.
- Dans le chapitre 4, nous présentons le comportement nanotribologique de différents types de structures multi-échelles – *ie*, combinant micro- et nanostructuration – comme des surfaces à rugosité stochastique, des surfaces à plots périodiques (DRIE) et des surfaces nano-imprimées.

On trouvera, enfin, en annexe une description complémentaire des dispositifs employés pour les études d’adhésion et de nano-friction.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>1 Eléments bibliographiques</b>	<b>21</b>
1.1 La tribologie : définition [1, 2]	21
1.2 La théorie du frottement	22
1.2.1 Aspect macroscopique [2]	22
1.2.2 Aspect microscopique	24
1.2.2.1 Usure abrasive	25
1.2.2.2 Usure adhésive [1, 2]	26
1.2.2.3 Usure par fatigue [1, 2]	26
1.2.2.4 Usure corrosive [1, 2]	26
1.2.3 Aspect nanoscopique	26
1.2.4 Nanotribologie multi-aspérités – Nanotribomètre	28
1.2.5 Influence de l'énergie de surface [3]	29
1.3 Microsystèmes à base de silicium – MEMS	31
1.3.1 Elaboration du silicium monocristallin [4]	32
1.3.2 Structure du silicium cristallin	35
1.4 Fonctionnalisation par dépôt de films minces	36
1.4.1 Dépôt en phase vapeur	36
1.4.2 Les films de Langmuir-Blodgett (LB) – films physisorbés [5]	37
1.4.2.1 Formation des films de Langmuir-Blodgett [6]	38
1.4.2.2 Propriétés tribologiques des films Langmuir-Blodgett	39
1.4.3 Les monocouches auto-assemblées (SAMs) – couches chimisorbées [5, 7]	41
1.4.3.1 Réaction de silanisation	42
1.4.3.2 Formation des SAMs	43
1.4.3.3 Les propriétés des SAMs	46
1.4.3.4 Applications des SAMs	47
1.5 Conclusion	48
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>49</b>
2.1 Elaboration des surfaces fonctionnalisées	49
2.1.1 Substrat	49
2.1.2 Monocouches auto-assemblées	49
2.1.2.1 Elaboration par immersion	50
2.1.2.2 Elaboration en phase vapeur	51

2.2	Caractérisation topographique des surfaces . . . . .	52
2.2.1	Profilométrie interférométrique . . . . .	52
2.2.2	Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	53
2.3	Caractérisation des propriétés physico-chimiques des surfaces . . . . .	53
2.3.1	Mouillabilité . . . . .	53
2.3.2	Mesure de la force d'adhésion (Pull-off) . . . . .	54
2.3.3	Mesure de la réactivité de la surface par sonde de Kelvin [8] . . . . .	55
2.4	Caractérisation structurale des monocouches par spectroscopie infra-rouge (IRTF) . . . . .	56
2.5	Nanotribomètre multi-aspérités environnemental . . . . .	56
2.6	Conclusion . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Comportement nanotribologique de SAMs greffées sur des wafers de silicium polis</b>	<b>59</b>
3.1	Caractérisation des SAMs . . . . .	59
3.1.1	La modification des propriétés physico-chimiques de la surface . . . . .	60
3.1.1.1	Mesures par sonde Kelvin . . . . .	60
3.1.1.2	Mouillabilité des surfaces . . . . .	61
3.1.2	Analyses par spectrométrie infrarouge des monocouches . . . . .	63
3.1.3	Analyses AFM des monocouches . . . . .	63
3.2	Propriétés d'adhésion des monocouches . . . . .	66
3.3	Propriétés nanotribologiques des wafers de silicium polis . . . . .	70
3.4	Propriétés nanotribologiques des wafers de silicium fonctionnalisés à partir d'alkyltrichlorosilane . . . . .	71
3.4.1	Influence de la charge normale et de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés tribologiques . . . . .	71
3.4.2	Influence de la vitesse de glissement dans le domaine de lubrification . . . . .	74
3.4.3	Influence de la distance totale de glissement dans le domaine de lubrification . . . . .	79
3.4.4	Influence du taux d'humidité relative dans le domaine de lubrification . . . . .	83
3.4.5	Influence de la température du substrat sur le comportement tribologique de l'OTS . . . . .	84
3.4.6	Influence de la densification et de la croissance du film sur le comportement tribologique . . . . .	89
3.5	Conclusions . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles</b>	<b>93</b>
4.1	Propriétés nanotribologiques de wafers de silicium rugueux non revêtus . . . . .	93
4.2	Propriétés nanotribologiques de wafers de silicium rugueux revêtus . . . . .	95
4.2.1	Fonctionnalisation en phase liquide . . . . .	95
4.2.2	Fonctionnalisation en phase vapeur . . . . .	97
4.3	Modèles de mouillabilité . . . . .	100
4.3.1	Mouillabilité des surfaces microstructurées : Modèle de Cassie-Baxter et Wenzel . . . . .	100
4.3.1.1	Modèle de Wenzel (1936) . . . . .	100
4.3.1.2	Modèle de Cassie-Baxter (1944) . . . . .	101
4.3.1.3	Superhydrophobie . . . . .	102



4.3.2	Elaboration de microstructure par DRIE . . . . .	102
4.4	Caractérisation des surfaces multi-échelles obtenues par DRIE . . . . .	104
4.4.1	Analyse de la nanostructure . . . . .	104
4.4.1.1	Modifications des propriétés physico-chimiques des dépôts . . .	104
4.4.1.2	Qualité du greffage . . . . .	105
4.4.2	Analyse de la micro et nanostructure . . . . .	105
4.5	Mouillabilité des surfaces multi-échelles . . . . .	107
4.5.1	Mesure d'angle statique . . . . .	107
4.5.2	Mesure des angles en dynamique – hystérésis entre l'angle d'avancée et de reculée . . . . .	107
4.6	Influence de la force d'adhésion et de la densité de plots sur la pression de contact	109
4.7	Propriétés nanotribologiques des architectures multi-échelles . . . . .	112
4.7.1	Influence de l'entraxe et de la pression de contact sur le comportement tribologique . . . . .	112
4.7.2	Influence du taux d'humidité relative sur le comportement tribologique .	116
4.7.3	Influence de la distance totale de glissement . . . . .	118
4.8	Propriétés nanotribologiques des architectures multi-échelles inversées . . . . .	118
4.9	Nanostructure par micro-contact printing ( $\mu$ -CP) . . . . .	120
4.9.1	Principe de la méthode de micro-contact printing ( $\mu$ -CP) . . . . .	120
4.9.2	Nanostructures de base – CD et DVD . . . . .	122
4.9.3	Caractérisation des surfaces . . . . .	122
4.9.3.1	Modification des propriétés physico-chimiques des surfaces . . .	122
4.9.3.2	Qualité du greffage et homogénéité du dépôt . . . . .	124
4.9.4	Propriétés nanotribologiques des surfaces discontinues . . . . .	124
4.10	Conclusions . . . . .	129
<b>Conclusion générale et perspectives</b>		<b>131</b>
<b>A Nanotribologie monoaspérité</b>		<b>135</b>
A.1	Appareil de force de surface (SFA) . . . . .	135
A.2	Microbalance à quartz (QCM) . . . . .	136
A.3	Microscope à force latérale en mode friction (FFM/LFM) . . . . .	137
<b>B Gravure ionique réactive profonde (DRIE)</b>		<b>139</b>
B.1	Principe de la méthode . . . . .	139
B.2	Protocole expérimental . . . . .	139
<b>Bibliographie</b>		<b>141</b>

# Table des figures

1.2.1 La force de frottement s'oppose au mouvement relatif entre les deux solides [2] .	22
1.2.2 Evolution de la force de frottement au cours du temps dans le cas d'un glissement sans stick-slip (a) et avec stick-slip (b) [2] . . . . .	23
1.2.3 Tribomètre bille-plan . . . . .	23
1.2.4 Deux surfaces rugueuses en contact sous une faible charge normale (a), puis sous une charge plus importante ( $F_N' > F_N$ ) (b). Lorsque la charge augmente, le nombre d'aspérités en contact augmente. Définition des aires de contact apparente ( $A_a = XY$ ) et réelle ( $A_r = \Sigma A_{r_i}$ ) entre deux solides A et B (c) [2] . . .	24
1.2.5 Les principales formes d'usure : usure abrasive (a), usure adhésive (b), usure par fatigue (c), usure corrosive (d) [2] . . . . .	25
1.2.6 Classification des principales composantes d'abrasion : micro-défoncement (a), micro-entaillages (b) et micro-écaillage (c) [9] . . . . .	26
1.2.7 Gamme d'échelle de longueur, de temps et de contrainte de cisaillement des techniques actuelles de nanotribologie mono-aspérité (extraite de[10]) . . . . .	28
1.2.8 Représentation d'une surface hydrophile (a), hydrophobe (b) et superhydrophobe (c) . . . . .	29
1.2.9 Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur une surface solide . . . . .	30
1.2.10 Formation d'un ménisque entre deux surfaces . . . . .	31
1.3.1 Exemple de réalisation d'un système MEMS (Comb-drive-http ://www.memx.com) . . . . .	31
1.3.3 Schémas des méplats d'identification des wafers de silicium . . . . .	32
1.3.2 Exemples de problèmes tribologiques rencontrés dans les composants et dispositifs MEMS [11, 12, 13] . . . . .	34
1.3.4 Maille élémentaire de type diamant du silicium . . . . .	35
1.3.5 Plan des orientations cristallographiques (adapté de Sze [14]) . . . . .	35
1.4.1 Représentation d'une molécule amphiphile . . . . .	37
1.4.2 Représentation d'un film de Langmuir-Blodgett. Dans un premier temps, les molécules amphiphiles s'organisent à l'interface eau/air (a). Le substrat est ensuite plongé dans la solution pour former le film de Langmuir-Blodgett (b). A chaque nouveau passage dans la solution, une monocouche est ajoutée au film Langmuir-Blodgett (c) et (d) . . . . .	38

1.4.3 Représentation de la pointe en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), du film de LB d'acide arachidique déposé sur le substrat de silicium et de la source de courant électrique. Afin d'induire un champ électrique entre la surface du film de LB et la pointe de l'AFM, les courants alternatif (AC) et continu (DC) ont été appliqués par l'introduction d'une plaque métallique polarisée en dessous de l'échantillon de silicium [15] . . . . .	40
1.4.4 Représentation de la structure générale d'une monocouche auto-assemblée (SAMs) . . . . .	42
1.4.5 Représentation schématique d'une molécule d'organosulfure (a) et d'organosilane (b) . . . . .	42
1.4.6 Réaction de silanisation selon Sagiv [16] . . . . .	42
1.4.7 Représentation schématique d'une monocouche d'OTS selon Nail <i>et al.</i> [17] . . . . .	43
2.1.1 Représentation schématique des molécules d'alkyltrichlorosilane utilisées au cours de l'étude . . . . .	50
2.1.2 Schéma représentant le mode d'élaboration par immersion des monocouches auto-assemblées . . . . .	51
2.1.3 Principe du dépôt en phase vapeur . . . . .	51
2.2.1 Images d'une surface polie ( $R_a = 0,311 \text{ nm}$ ) (a) et rugueuse ( $R_a = 692 \text{ nm}$ ) (b) d'un wafer de silicium d'orientation cristallographique (100) obtenues par profilométrie interférométrique en lumière blanche . . . . .	52
2.2.2 Images d'une surface polie ( $R_a = 0,244 \text{ nm}$ ) (a) et rugueuse ( $R_a = 683 \text{ nm}$ ) (b) d'un wafer de silicium d'orientation cristallographique (111) obtenues par profilométrie interférométrique en lumière blanche . . . . .	52
2.2.3 Images AFM d'une monocouche d'OTS, en topographie (a) et en phase (b), observées en mode intermittent ( $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ ) . . . . .	53
2.3.1 Dispositif Tracker . . . . .	54
2.3.2 Représentation d'une mesure de pull-off et du capteur de nanoforce . . . . .	55
2.3.3 Schéma de principe et montage de la sonde de Kelvin . . . . .	56
2.5.1 Présentation du nanotribomètre CSM dans sa boîte à gants (a), système cantilever (b) . . . . .	57
2.5.2 Schéma de principe et montage du module Peltier . . . . .	58
2.5.3 Courbe d'étalonnage du taux d'humidité relative en fonction de la température du bain thermostaté pour une solution saline de $\text{CaCl}_2$ . . . . .	58
3.1.1 Analyses d'échantillons de Si(111) revêtus ou non, à l'aide d'une sonde Kelvin . . . . .	61
3.1.2 Images d'une goutte déposée sur un wafer de silicium après traitement plasma $\text{O}_2$ (a), sur un wafer de silicium revêtu d'une couche d'oxyde natif (b) et sur un wafer de silicium revêtu d'une monocouche C18 (c) . . . . .	62
3.1.3 Evolution de l'angle de goutte de l'eau en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule d'alkyltrichlorosilane greffée sur un substrat de silicium ( $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ ) . . . . .	62
3.1.4 Spectre IRRAS des films d'alkyltrichlorosilane de différentes longueurs de chaînes, déposés sur des wafers de silicium polis ( $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ ). Le nombre de carbone des molécules est indiqué sur la figure . . . . .	64

3.1.5 Images AFM de SAMs, en topographie et en phase, observées en mode intermittent (a) C6/Si(100) (pleine échelle : 10 nm) et (b) C18/Si(100) (pleine échelle : 10 nm) ( $T_{immersion} = 20$ min) . . . . .	65
3.1.6 Images AFM de SAMs, en topographie et en phase, observées en mode intermittent (a) C6/Si(111) (pleine échelle : 10 nm) et (b) C18/Si(111) (pleine échelle : 10 nm) ( $T_{immersion} = 20$ min) . . . . .	65
3.2.1 Exemple d'une courbe pull-off ( $F_{compression} = 1$ $\mu$ N) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1$ mm) et un substrat de silicium poli et non revêtu . . . . .	66
3.2.2 Exemple d'une courbe pull-off ( $F_{compression} = 1$ $\mu$ N) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1$ mm) et un substrat de silicium poli et revêtu d'une monocouche de C6 . . . . .	67
3.2.3 Exemple d'une courbe pull-off ( $F_{compression} = 1$ $\mu$ N) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1$ mm) et un substrat de silicium poli et revêtu d'une monocouche de C18 . . . . .	67
3.2.4 Evolution de la force d'adhésion en fonction de la charge appliquée et du diamètre de la bille (modèle JKR) . . . . .	69
3.3.1 Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'orientation cristallographique du silicium poli ( $F_N = 70$ mN, $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $d_t = 0,2$ m, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	70
3.4.1 Variations du coefficient de frottement en fonction de la longueur de la chaîne des monocouches greffées sur un substrat de Si(100) poli ( $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $d_t = 0,2$ m, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	72
3.4.2 Variations du coefficient de frottement en fonction de la longueur de la chaîne des monocouches greffées sur un substrat de Si(111) poli ( $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $d_t = 0,2$ m, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	72
3.4.3 Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour des monocouches greffées ( $C > 8$ ) sur un substrat de Si(100) poli ( $F_N = 70$ mN, $d_t = 0,2$ m, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	75
3.4.4 Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour des monocouches greffées ( $C \leq 8$ ) sur un substrat de Si(111) poli ( $F_N = 10$ mN, $d_t = 0,2$ m, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	76
3.4.5 Illustration des mécanismes possibles dans la zone B : à de faibles vitesses de glissement pour un comportement de type frottement visqueux (a) et à de fortes vitesses de glissement pour un comportement de type frottement sec (b) . . . . .	76
3.4.6 Détails de la pointe de l'analyseur Micro-Thermal 2990 ( $\mu$ TA) [18] . . . . .	77
3.4.7 Courbes de $\mu$ DTA et $\mu$ TMA obtenues pour une monocouche C18 . . . . .	78
3.4.8 Evolution du coefficient de frottement, en fonction de la distance de glissement et de l'orientation cristallographique du substrat de silicium poli, pour une monocouche de C18 ( $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $F_N = 70$ mN, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	79
3.4.9 Apparition du grippage sur un substrat de Si(100) poli et revêtu d'une monocouche C18 en fonction de la distance de glissement ( $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $F_N = 70$ mN, bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 4 mm) . . . . .	80
3.4.10 Schéma de l'arrangement des atomes sur une surface de silicium (100) et (111) . . . . .	81

3.4.1	Influence du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour une monocouche C18 greffée sur un substrat de Si(110) poli et un substrat de Si(100) revêtu d'un oxyde thermique ( $e = 1,2 \mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	82
3.4.1	Représentation des mécanismes d'endommagement dans le wafer de silicium . . . . .	82
3.4.1	Variation du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité relative pour des wafers de Si(100) et Si(111) polis non revêtus et après le greffage d'une monocouche C18 ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	83
3.4.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat de monocouches C18 greffées sur Si(100) et Si(111) polis ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	85
3.4.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat d'une monocouche C18 greffée sur Si(111) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , $d_t = 2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	85
3.4.1	Evolution du coefficient de frottement numérique en fonction de la raideur de la monocouche d'OTS . . . . .	86
3.4.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement d'une monocouche C18 déposée sur Si(111) poli. Les essais ont été réalisés à quatre températures différentes ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	87
3.4.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat d'une monocouche C18 déposée sur Si(100) et Si(111) poli obtenue par (a) mesures expérimentales ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) et (b) simulations numériques utilisant des automates cellulaires mobiles . . . . .	88
3.4.1	Représentation du système permettant la réalisation de gradient de monocouche . . . . .	89
3.4.2	Evolution du coefficient de frottement et de l'angle de goutte de l'eau pour un gradient de monocouche préparée à partir d'une molécule C18 greffée sur un substrat de Si(100) poli (a) et un substrat de Si(111) poli (b). Plus la distance est faible, plus la monocouche est dense, comme illustré par l'insert en nuance de gris. Les valeurs d'angle de goutte sont données avec une précision de $\pm 1^\circ$ ( $v = 0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	91
4.1.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'orientation cristallographique et de la rugosité du silicium ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ) . . . . .	94
4.2.1	Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche de C18 greffée par immersion sur un substrat rugueux de Si(100) et (111). Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur Si(100) et (111) polis et rugueux non revêtus et Si (111) poli revêtu d'OTS ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ , $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ , $F_N = 15 \text{ mN}$ ) . . . . .	96
4.2.2	Spectre IRRAS des films d'OTS déposés sur un wafer de silicium poli (courbe noir) et rugueux (courbe rouge) ( $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ ) . . . . .	97

4.2.3 Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche d'OTS greffée par immersion sur un substrat rugueux de Si(100) et (111) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ , $T_{\text{immersion substrats rugueux}} = 24 \text{ h}$ , $F_N = 15 \text{ mN}$ ). Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur Si(100) et (111) polis et rugueux non revêtus et Si (111) poli revêtu d'OTS ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ , $T_{\text{immersion substrats polis}} = 20 \text{ min}$ , $F_N = 70 \text{ mN}$ )	98
4.2.4 Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche de C18 greffée en phase vapeur sur des substrats de Si(100) et (111) . Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur des wafers polis et rugueux non revêtus ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ , $T_{\text{dépôt}} = 48 \text{ h}$ , $F_N = 15 \text{ mN}$ pour les substrats rugueux et $F_N = 70 \text{ mN}$ pour les substrats polis)	99
4.3.1 Représentation du modèle de Wenzel (a), Cassie-Baxter (b) et paramètres géométriques des motifs (c)	100
4.3.2 Définition de la rugosité de surface ( $r$ ) dans le modèle de Wenzel [19]	101
4.3.3 Définition de la rugosité de surface ( $r$ ) dans le modèle de Cassie-Baxter [19]	102
4.3.4 Wafer de silicium obtenu après une gravure DRIE (a). Schéma du motif réalisé par DRIE pour la première série d'échantillons (b) et pour la deuxième série d'échantillons (c)	103
4.4.1 Analyses par une sonde de Kelvin d'une monocouche d'OTS greffée en phase vapeur sur Si(111)	104
4.4.2 Images AFM en mode tapping d'une monocouche de C18, en topographie et en phase déposée sur Si(111) poli (a) en phase vapeur (pleine échelle : 3 nm) et (b) par immersion (pleine échelle : 15 nm)	105
4.4.3 Carte, de hauteur et profils 2D des motifs cylindriques d'une surface de la première série d'échantillons, réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ( $D = 5 \mu\text{m}$ , $H = 10 \mu\text{m}$ , $P = 12,5 \mu\text{m}$ )	106
4.4.4 Carte, de hauteur et profils 2D des motifs cubiques d'une surface de la deuxième série d'échantillons, réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ( $a = 14 \mu\text{m}$ , $H = 10 \mu\text{m}$ , $P = 21 \mu\text{m}$ )	106
4.5.1 Evolution de l'angle de goutte en fonction de l'espacement entre les plots ( $P$ ) ou du ratio entraxe/dimension du plot – $P/D$ (entraxe/diamètre du plot) ou $P/a$ (entraxe/arrête du plot) – pour les surfaces microstructurées revêtues d'une monocouche d'OTS (courbe bleue) : (a) de la première série d'échantillons ( $D = 5 \mu\text{m}$ , $H = 10 \mu\text{m}$ ) et (b) de la deuxième série d'échantillons ( $a = 14 \mu\text{m}$ , $H = 10 \mu\text{m}$ ). Les résultats sont comparés avec les modèles de Wenzel (courbe rouge) et Cassie-Baxter (courbe noir)	108
4.5.2 Evolution de l'hystérésis en fonction de l'espacement entre les plots ( $P$ ) ou du ratio entraxe/dimension du plot – $P/D$ (entraxe/diamètre du plot) ou $P/a$ (entraxe/arrête du plot) – pour les surfaces microstructurées revêtues d'une monocouche d'OTS (courbe noire) : (a) pour la première série d'échantillons ( $D = 5 \mu\text{m}$ ), (b) pour la deuxième série d'échantillons ( $a = 14 \mu\text{m}$ )	110
4.6.1 Images de la surface maillée (a) générée à l'aide d'une routine C++ ( $D : 5 \mu\text{m}$ , $P : 7,5 \mu\text{m}$ , $H : 10 \mu\text{m}$ ) et de la surface opposée (b) qui correspond à l'aire de contact entre la bille et la microstructure ( $\phi : 1,5 \text{ mm Si}_3\text{N}_4$ )	111

4.6.2 Images de la surface maillée (a) générée à l'aide d'une routine C++ (D : 5 $\mu\text{m}$ , P : 75 $\mu\text{m}$ , H : 10 $\mu\text{m}$ ) et de la surface opposée (b) qui correspond à l'aire de contact entre la bille et la microstructure ( $\phi$ : 1,5 mm Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) . . . . .	111
4.6.3 Simulation numérique par éléments finis sous une faible charge de 3 mN (a) et observations des contraintes au sein du plot (b) . . . . .	112
4.6.4 Simulation numérique par éléments finis pour une charge normale de 3mN. En présence d'une composante adhésive de 2 mN, le nombre de plots sollicités augmente . . . . .	112
4.7.1 Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'entraxe entre les plots ou du ratio entraxe/dimension du plot (P/D) pour la série 1 (D = 5 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 3 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 1,5 mm) . . .	113
4.7.2 Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'entraxe entre les plots ou du ratio entraxe/dimension du plot (P/a) pour la série 2 (a = 14 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 3 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 1,5 mm) . . .	114
4.7.3 Evolution du coefficient de frottement en fonction de la charge et de la contrainte appliquée pour la série 2 (a = 14 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ , $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ )	115
4.7.4 Observation au microscope optique (X 100) d'une surface microstructurée fonctionnalisée de la série 1 (D = 5 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ , P = 7,5 $\mu\text{m}$ ), après frottement ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 15 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 1,5 mm) . . . . .	116
4.7.5 Evolution du coefficient de frottement pour différents taux d'humidité : air sec, HR = 35 % et 65% : a) pour la série 1 (D = 5 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ ), b) pour la série 2 (a = 14 $\mu\text{m}$ , H = 10 $\mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , $F_N = 3 \text{ mN}$ , $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 1,5 mm) . . . . .	117
4.7.6 Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des surfaces des séries 1 (courbe noire : plots de 5 $\mu\text{m}$ ; P = 7,5 $\mu\text{m}$ ; H = 10 $\mu\text{m}$ ) et 2 (courbe rouge : plots de 14 $\mu\text{m}$ ; P = 21 $\mu\text{m}$ ; H = 10 $\mu\text{m}$ ) possédant la plus grande densité de plots ( $F_N = 3 \text{ mN}$ ; $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , bille : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> $\phi$ 1,5 mm) . . . . .	118
4.8.1 Images de motifs cylindriques d'une surface microstructurée (a) et d'une surface présentant un motif inversé (cavité) (b) réalisées par profilométrie interférométrique en lumière blanche . . . . .	119
4.9.1 Schéma du principe de Micro-Contact Printing . . . . .	121
4.9.2 Images AFM de la structure : (a) d'un CD (largeur spirale : 600 nm, P : 1,6 $\mu\text{m}$ , H : 200 nm) et (b) d'un DVD (largeur spirale : 320 nm, P : 740 nm, H : 100 nm). Le DVD possède une struture plus fine que le CD [20] . . . . .	122
4.9.3 Photo d'une réplique de DVD en PDMS : l'irisation confirme la présence de la nanostructure . . . . .	122
4.9.4 Analyses d'échantillons de Si(111) à l'aide d'une sonde Kelvin . . . . .	123
4.9.5 Images AFM d'une monocouche de C18 hétérogène déposée sur Si(111), en topographie (a) et en phase (b), observées en mode tapping (zones revêtues : 320 nm, zones non revêtues : 450 nm) . . . . .	124

4.9.6 Evolution du coefficient de frottement de monocouches d'OTS discontinues greffées sur des wafers polis de Si(100)/Si(111) (bille $\text{Si}_3\text{N}_4$ : $\phi = 4$ mm, $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $F_N = 70$ mN, $d = 0,2$ m soit 100 cycles, HR = 35%) et de deux surfaces multi-échelles composées de motifs cylindres ( $D = 5$ $\mu\text{m}$ ; $P = 7,5$ et $75$ $\mu\text{m}$ ; $H = 10$ $\mu\text{m}$ , courbe noire et rouge) ( $F_N = 3$ mN; $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4$ $\phi$ 1,5 mm). Le comportement des monocouches discontinues greffées sur Si(111) est similaire à celui observé sur Si(100). . . . .	125
4.9.7 Evolution du coefficient de frottement de monocouches d'OTS (discontinue et continue) greffées sur des wafers polis de Si(100) et Si(111) (bille $\text{Si}_3\text{N}_4$ : $\phi = 4$ mm, $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , $F_N = 70$ mN, $d = 0,2$ m soit 100 cycles, HR = 35%) . . .	126
4.9.8 Evolution du coefficient de frottement pour une longue distance de glissement, de monocouches d'OTS discontinues (réplique DVD : courbes rouge et verte) et continues (courbes noire et bleue) sur Si(100)/Si(111) poli ( $F_N = 70$ mN, $v = 1$ mm.s <sup>-1</sup> , bille : $\text{Si}_3\text{N}_4$ $\phi$ 4 mm) . . . . .	127
4.9.9 Représentation schématique du comportement nanotribologique d'une monocouche continue (a) et discontinue (b) d'OTS greffée sur Si(100) poli . . . . .	128
A.1.1 Schéma de principe d'un appareil à force de surface (SFA). L'interféromètre donne accès aux franges d'interférence tandis que les piézoélectriques assurent le déplacement [21] . . . . .	136
A.2.1 Schéma de la Microbalance à Quartz (QCM) : vue de la face avant (a) et de côté (b) de la QCM. La microbalance oscille en mode de cisaillement transversal (c) [22] . . . . .	137
A.3.1 Représentation de la force d'interaction entre la pointe et le substrat . . . . .	138
A.3.2 Principe de fonctionnement de l'AFM . . . . .	138
B.1.1 Procédé Bosch . . . . .	139



# Liste des tableaux

1.1	Propriétés de surface du silicium, de l'oxyde de silicium et d'une monocouche d'OTS obtenues à l'aide de dispositifs mono et multi-aspérités [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]	29
1.2	Energies de surface et angles de goutte de quelques surfaces [30, 26]	30
1.3	Comparaison de quelques matériaux employés dans la fabrication des MEMS [31, 32]	33
1.4	Propriétés des wafers de silicium [30, 33, 34]	36
2.1	Propriétés des échantillons [30, 33, 34]	49
2.2	Caractéristiques des molécules d'alkyltrichlorosilane	50
3.1	Angle de goutte de l'eau mesuré sur les SAMs ( $T_{immersion} = 20$ min)	63
3.2	Mesures de force de pull-off	68
4.1	Ratio entre l'entraxe et la dimension du plot pour chaque série de motifs	103
4.2	Tableau récapitulatif des équations du modèle de Wenzel et Cassie-Baxter en fonction de la géométrie des plots [19, 35]	107
4.3	Pression de contact et aire de contact calculées en fonction de la charge appliquée et de la taille de la bille de $\text{Si}_3\text{N}_4$	116
4.4	Comparaison des coefficients de frottement des microstructures revêtues d'OTS présentant un motif inversé	120
4.5	Mesures de l'angle de goutte sur différents substrats de silicium	123



# Liste des symboles

$F_N$	Force normale
$F_{tang}$	Force tangentielle
$F_T$	Force de frottement
$\gamma$	Fraction solide
$\gamma_{LV}$	Tension de surface liquide / vapeur
$\gamma_{SL}$	Tension de surface solide / liquide
$\gamma_{SV}$	Tension de surface solide / vapeur
$\gamma_S$	Energie libre de surface
$\mu$	Coefficient de frottement
$\mu$ -CP	micro-Contact Printing
$\theta$	Angle de goutte ou angle de contact
$H_2O_2$	Peroxyde d'hydrogène
$H_2SO_4$	Acide sulfurique
$PF_3$	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
$Si_3N_4$	Nitrure de silicium
a	Côté des plots réalisés par gravure
AFM ou SFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy or Scanning Force Microscopy)
C10	Décyltrichlorosilane
C12	Dodécyltrichlorosilane
C18	Octadécyltrichlorosilane
C6	Hexyltrichlorosilane
C8	Octyltrichlorosilane
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition)
D	Diamètre des plots réalisés par gravure

d	Distance de glissement
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov
DPC	Différence de Potentiel de Contact
DRIE	Gravure Ionique Réactive Profonde (Deep Reactive Ion Etching)
FDTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltrichlorosilane
FFM/LFM	Microscope à Force Latérale (Friction Force Microscopy / Lateral Force Microscopy)
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
H	Hauteur des plots réalisés par gravure
HR	Humidité Relative
IR	Infrarouge
IRRAS	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (InfraRed Reflexion Absorption Spectroscopy)
LB	Langmuir-Blodgett
MCA	Movable Cellular Automata
MEMS	Microsystème électromécanique (Micro Electro Mechanical Systems)
NEMS	Nanosystème électromécanique (Nano Electro Mechanical Systems)
OTS	Octadécyltrichlorosilane
P	Entraxe (espacement entre les axes médians de deux voisins)
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVD	Dépôt Physique en phase Vapeur (Physical Vapor Deposition)
QCM	MicroBalance à Quartz : (Quartz Crystal Microbalance)
r	Rugosité de la surface
$R_a$	Rugosité
SAM	Monocouche Auto-Assemblée (Self-Assembled Monolayer)
SFA	Appareil à Force de Surface (Surface Force Apparatus)
SThM	Microscope thermique (Scanning Thermal Microscopy)
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
v	Vitesse de glissement
VdW	Van der Waals



# Chapitre 1

## Eléments bibliographiques

Ce chapitre est consacré à la présentation des concepts nécessaires à la compréhension de ce mémoire. La première partie présente une description générale du frottement sec et de sa théorie, la notion de frottement mono et multi-aspérités sera également abordée. Après une brève introduction sur les matériaux, les techniques et les processus utilisés pour la fabrication des microsystèmes électromagnétiques (MEMS), nous évoquerons les problématiques de frottement et d'usure rencontrées dans ce type de systèmes. Dans la seconde partie du chapitre, nous traiterons des méthodes expérimentales qui permettent de modifier les propriétés physico-chimiques des substrats. Celles-ci peuvent être regroupées en deux catégories. La première met en jeu des liaisons faibles (de type Van der Waals ou liaison hydrogène) entre les molécules et la surface de l'échantillon. On parle alors de physisorption. La seconde catégorie fait intervenir des techniques de greffage covalent. Dans ce cas, on parle de chimisorption. Nous étudierons la méthode la plus adaptée pour nos applications.

### 1.1 La tribologie : définition [1, 2]

Le terme tribologie a été utilisé, pour la première fois, en 1966. Il vient du Grec « *τριβειν* » (Tribein : frotter) et « *λόγος* » (logos : parole, étude ou science). Ainsi, la tribologie est la science qui étudie les phénomènes de frottement, d'adhésion, d'usure ou de lubrification qui se produisent lorsque deux surfaces sont en contact et en mouvement relatif.

C'est une discipline qui se situe au carrefour de nombreux domaines de recherche comme : la mécanique, la physique du solide et la science des matériaux, la chimie, la thermique... Cette discipline a pour objectifs de :

- réduire l'usure des matériaux afin d'augmenter la durée de vie et la fiabilité des systèmes mécaniques et mécatroniques ;
- contrôler le frottement. Dans certaines applications, on cherche à accroître le frottement (freins des véhicules), alors que dans d'autres on cherche à le minimiser (moteur, lubrification).

La force de frottement résulte de l'interaction entre plusieurs phénomènes ayant lieu dans la zone de contact. Elle dépend, notamment de l'aire de contact réelle, des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux antagonistes, ainsi que de l'environnement dans lequel le système se trouve.

Avec la miniaturisation des systèmes électromécaniques, le rapport surface/volume augmente de manière significative. Il en résulte qu'aux échelles micro et nanométriques, les forces d'adhésion et de frottement deviennent prépondérantes et peuvent donc engendrer des problèmes de durabilité et de fiabilité des micro et nanosystèmes électromécaniques MEMS/NEMS [36].

## 1.2 La théorie du frottement

### 1.2.1 Aspect macroscopique [2]

La force de frottement peut être définie comme une force opposée au mouvement. Dans le cas d'un mouvement de glissement, lorsqu'un objet solide, posé sur un plan horizontal, est déplacé à l'aide d'une force parallèle au plan, ceci provoque l'apparition, d'une force de frottement ( $F_T$ ) dirigée dans le sens inverse du glissement et qui s'oppose à lui (figure 1.2.1).

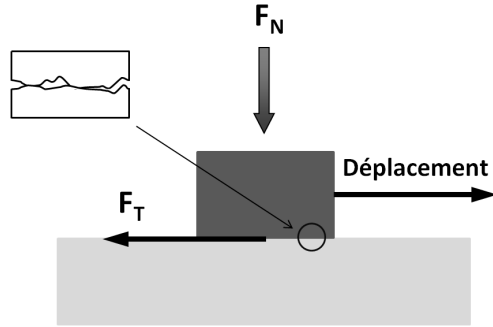


Figure 1.2.1 – La force de frottement s'oppose au mouvement relatif entre les deux solides [2]

Il y a environ 500 ans, Léonard de Vinci fut l'un des premiers scientifiques à étudier le frottement, mais il n'a publié aucun résultat. Vers 1700, Guillaume Amontons [37] a énoncé les deux premières lois de frottement :

- (i) la force de frottement ( $F_T$ ) est proportionnelle à la charge normale appliquée ( $F_N$ ) ;
- (ii) la force de frottement ( $F_T$ ) est indépendante de la surface apparente de contact.

La force de frottement est définie par la relation suivante :

$$F_T = \mu F_N \quad (1.2.1)$$

La constante de proportionnalité  $\mu$ , sans dimension, est appelée coefficient de frottement de Coulomb. Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque du matériau. C'est une grandeur qui traduit la résistance au déplacement relatif de deux corps antagonistes dans un environnement et sous des conditions de contact (géométrie de contact, charge appliquée et vitesse de contact) donnés.

On distingue le coefficient de frottement statique ( $\mu_S$  pour lequel  $F_T = F_{T(S)}$ ) du coefficient de frottement dynamique ( $\mu_d$  pour lequel  $F_T = F_{T(d)}$ ) [2].  $F_{T(S)}$  et  $F_{T(d)}$  sont représentées sur la figure 1.2.2 :

- $F_{T(S)}$  est la force maximale qu'il faut exercer pour mettre le solide en mouvement ;
- $F_{T(d)}$  est la force appliquée pour entretenir le mouvement.

Au cours du glissement, on observe parfois une évolution saccadée de la force de frottement (figure 1.2.2.b). Cette évolution correspond au phénomène de stick-slip qui résulte d'une succession de phases d'adhésion et de glissement.

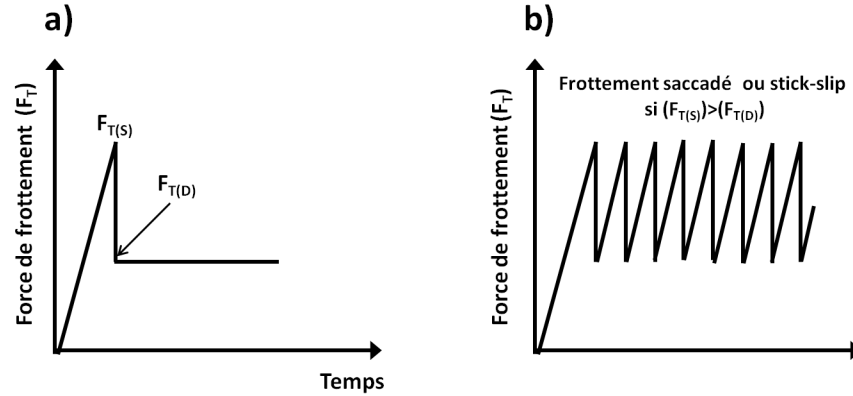


Figure 1.2.2: Evolution de la force de frottement au cours du temps dans le cas d'un glissement sans stick-slip (a) et avec stick-slip (b) [2]

Vers 1780, Charles Augustin de Coulomb a proposé une troisième loi de frottement macroscopique : (iii) la force de frottement ( $F_T$ ) est indépendante de la vitesse de glissement relative ( $v$ ).

A l'échelle macroscopique, les essais tribologiques sont menés à l'aide de tribomètres de laboratoire. Ces dispositifs permettent de mesurer le coefficient de frottement entre deux matériaux antagonistes, sous une charge normale et avec une vitesse de déplacement relatif données (figure 1.2.3).

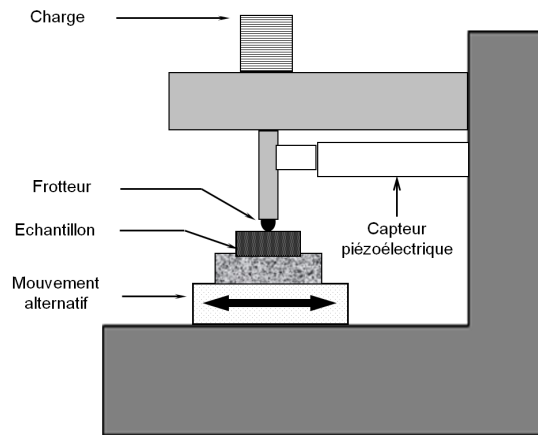


Figure 1.2.3 – Tribomètre bille-plan



### 1.2.2 Aspect microscopique

A l'échelle microscopique, il apparaît qu'une surface n'est jamais totalement plane. En effet, celle-ci possède toujours une rugosité dont il faut tenir compte pour comprendre les origines du frottement. Lorsque deux surfaces sont rapprochées l'une de l'autre, sous l'effet d'une charge normale  $F_N$ , le premier contact a d'abord lieu aux sommets des aspérités se trouvant sur chacune des surfaces (figure 1.2.4.a). Si on augmente cette charge normale en appliquant une nouvelle force  $F_N' > F_N$ , de nouveaux points de contact se forment (figure 1.2.4.b). L'aire de contact réelle ( $A_r$ ), qui désigne l'aire de contact formée entre les aspérités, est alors très petite par rapport à l'aire de contact apparente ( $A_a$ ) entre les deux solides (figure 1.2.4.c) [38]. Le rapport  $A_r/A_a$  dépend de la distribution des aspérités, de la force appliquée et des contraintes d'écoulement des matériaux [2].

Depuis les travaux de Bowden et Tabor [39], on admet que la force de frottement peut être décomposée en deux termes ; un terme  $F_{adh}$ , représentant la force d'adhésion entre les deux surfaces antagonistes et un terme  $F_{def}$  dû à la déformation des aspérités et au labourage de la surface la plus molle par la surface la plus dure.

La force de frottement peut alors s'exprimer à l'aide de l'expression suivante :

$$F_T = F_{adh} + F_{def} \quad (1.2.2)$$

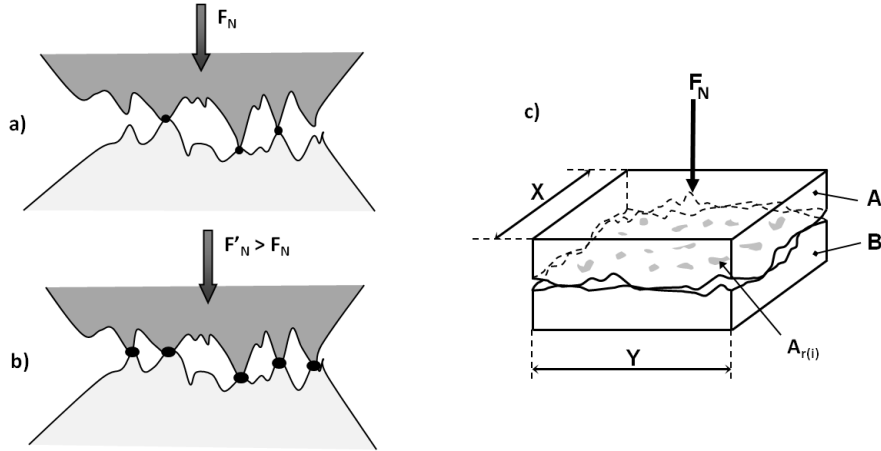


Figure 1.2.4: Deux surfaces rugueuses en contact sous une faible charge normale (a), puis sous une charge plus importante ( $F_N' > F_N$ ) (b). Lorsque la charge augmente, le nombre d'aspérités en contact augmente. Définition des aires de contact apparente ( $A_a = XY$ ) et réelle ( $A_r = \Sigma A_{r_i}$ ) entre deux solides A et B (c) [2]

L'usure est un phénomène qui résulte de l'endommagement des surfaces en contact, associé à un frottement souvent élevé. Il s'agit d'un ensemble complexe de phénomènes difficiles à interpréter, conduisant à une émission de débris avec perte de masse, de cotes, de forme et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces. Les mécanismes élémentaires responsables de l'endommagement des surfaces sont présentés dans les paragraphes

suivants. Les formes d'usure peuvent être classées en quatre groupes : abrasive, adhésive, par fatigue et corrosive (figure 1.2.5) [1, 2, 9].

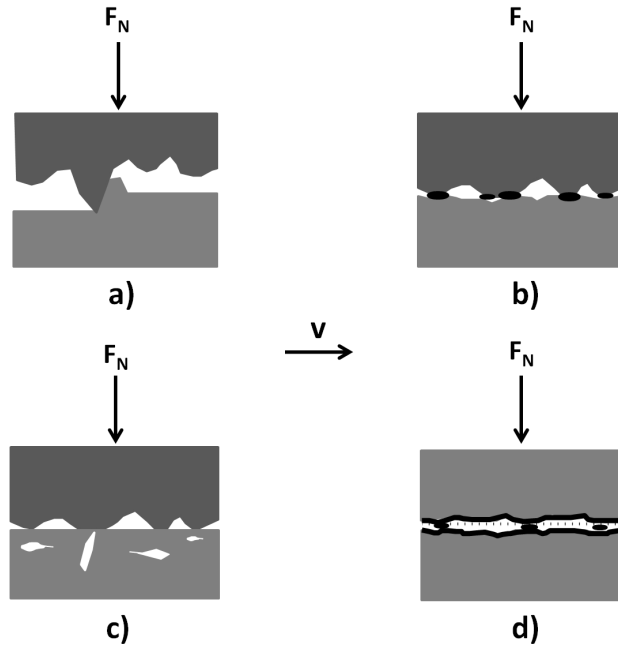


Figure 1.2.5 – Les principales formes d'usure : usure abrasive (a), usure adhésive (b), usure par fatigue (c), usure corrosive (d) [2]

### 1.2.2.1 Usure abrasive

L'usure abrasive (figure 1.2.5.a) est un processus qui se produit par déplacement et/ou enlèvement de matière lorsqu'un matériau dur entre en contact avec un matériau plus mou. Les principaux mécanismes qui gouvernent l'usure abrasive sont reportés sur la figure 1.2.6 [40, 41], et résultent d'une action de labourage, d'une action de coupe et d'une action de fissuration ou délamination [42]. Généralement, on considère que le processus d'abrasion fait appel à une composante de micro-défoncement (figure 1.2.6.a), une composante de micro-entaillage (figure 1.2.6.b) et une composante de micro-écaillage (figure 1.2.6.c) [43]. Les deux premières composantes du processus sont liées au comportement élasto-plastique du matériau, tandis que la troisième est plus dépendante de la ténacité du solide [9].

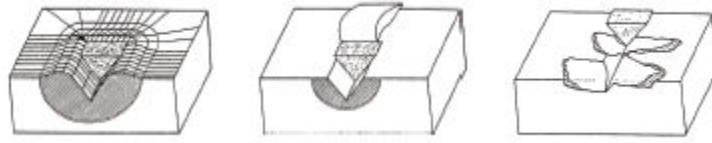


Figure 1.2.6 – Classification des principales composantes d'abrasion : micro-défoncement (a), micro-entaillages (b) et micro-écaillage (c) [9]

#### 1.2.2.2 Usure adhésive [1, 2]

L'usure adhésive (figure 1.2.5.b) se caractérise par la formation de jonctions (microsoudures) entre les surfaces frottantes. L'effort nécessaire pour rompre les jonctions élémentaires est responsable de la force de frottement. Dans le cas de jonctions faibles, le cisaillement se produit à l'interface et l'usure est très faible voire nulle. Lorsque les jonctions sont fortes, le cisaillement se produit au sein du matériau le plus mou qui est transféré sur le matériau le plus dur.

#### 1.2.2.3 Usure par fatigue [1, 2]

L'usure par fatigue (figure 1.2.5.c) est lente et habituellement masquée par l'abrasion ou l'adhésion. Elle est induite lorsqu'un matériau est soumis à des sollicitations cycliques. Sous l'effet des contraintes introduites dans les couches superficielles, des fissures se développent au sein du matériau, dans un plan parallèle à la surface. Lorsqu'elles atteignent la taille critique, il se produit un phénomène de rupture qui donne naissance à des particules d'usure. On parle également d'usure par délamination.

#### 1.2.2.4 Usure corrosive [1, 2]

L'usure corrosive (figure 1.2.5.d) correspond à l'enlèvement, par frottement mécanique, des produits de réaction formés par l'interaction chimique entre les surfaces frottantes et l'environnement.

### 1.2.3 Aspect nanoscopique

En nanotribologie, il est connu que les résultats tribologiques dépendent fortement du type de tribocontact considéré – *ie*, du nombre d'aspérités impliqué dans le contact [28, 44, 45, 46, 47]. Ainsi, un tribocontact du type mono-aspérité est généralement attendu lorsque le rapport entre la surface de contact réelle ( $A_r$ ) et apparente ( $A_a$ ) est proche de l'unité [48, 49]. Dans ce cas, ce type de contact – aussi appelé contact ouvert – favorise la composante mécanique de l'usure – *ie*, labourage, entaillage ou enfoncement – au détriment des composantes chimiques [50]. La trace d'usure ressemble alors à une rayure obtenue lors d'essais de nanoscratch [46]. Au contraire, lorsque le rapport  $A_r/A_a$  est très petit – *ie*, inférieur à  $10^{-5}$  – le tribocontact implique des interactions multi-aspérités incluant de nombreuses réactions thermochimiques [51, 52, 53]. Ce contact multi-aspérités fermé agit alors comme un tribo-réacteur où un flux continu de molécules de l'environnement peut réagir chimiquement avec les débris créés in situ,

conduisant à la formation d'une tribocouche plus ou moins cohésive qui peut alors contrôler le comportement tribologique [28, 53, 54]. Dans ce cas, n'importe quel type de processus d'usure est susceptible de se produire y compris le polissage et l'adhésion [28]. Les équipements actuels permettant d'évaluer le comportement nanotribologique d'une surface peuvent donc être divisés en deux catégories en fonction du contact considéré : (i) mono ou (ii) multi-aspérités. Les microscopes à force latérale (SFM/LFM) [44, 45, 46, 49, 50, 52] et les appareils à force de surface SFA [44, 55], font partie de la première catégorie alors que les nanotribomètres (bille/plan) [28, 29, 56] appartiennent à la seconde. Seule cette deuxième catégorie d'appareils est susceptible de décrire ce qui se passe réellement dans un contact fermé modélisé comme un tribo-réacteur où peuvent se produire, à la fois, des processus d'usure mécaniques et chimiques [47].

Les études d'adhésion et de nano-friction impliquant les forces de surfaces sont généralement menées grâce à trois types de dispositifs [57, 58], à savoir (cf. figure 1.2.7) :

- Le microscope atomique ou le microscope à force latérale : AFM (*Atomic Force Microscopy*) ou FFM/LFM (*Friction Force Microscopy/Lateral Force Microscopy*). Lors du balayage de la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe fine, les forces entre la pointe et l'échantillon (force normale et force de frottement) sont détectées grâce à la déformation du levier. La mesure de la flexion ou de la torsion du microlevier donne une mesure directe de la force d'interaction entre la surface et la pointe [59, 60, 61, 62].
- L'appareil à force de surface : SFA (*Surface Force Apparatus*). Cette technique permet de mesurer, à l'échelle moléculaire, les interactions (statiques et dynamiques) entre deux surfaces séparées par un liquide, un gaz ou en contact. Elle permet, notamment, d'étudier les propriétés statiques et dynamiques de films moléculaires fins confinés entre les deux surfaces [21, 55, 63, 64, 65, 66, 67].
- La microbalance à quartz : QCM (*Quartz Crystal Microbalance*). Elle est constituée d'un monocristal de quartz sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques. L'application d'une tension alternative entre les deux électrodes fait vibrer le cristal de quartz en raison de ses propriétés piézoélectriques. Lorsqu'un film est déposé sur l'une des électrodes, les propriétés vibratoires du cristal de quartz sont modifiées par le glissement du film sur l'électrode. Cela permet ainsi de caractériser le frottement entre le film et l'électrode [68, 69, 70].

Les trois dispositifs présentés ci-dessus sont décrits plus en détail dans l'annexe A. Ces dispositifs se différencient notamment par les valeurs des contraintes de cisaillement qu'ils peuvent mesurer : de l'ordre de  $10^4$  à  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup> pour l'AFM, entre  $10^3$  et  $10^7$  N/m<sup>2</sup> pour le SFA et qui varient de  $10^{-2}$  à  $10^2$  N/m<sup>2</sup> pour le QCM (cf. figure 1.2.7).

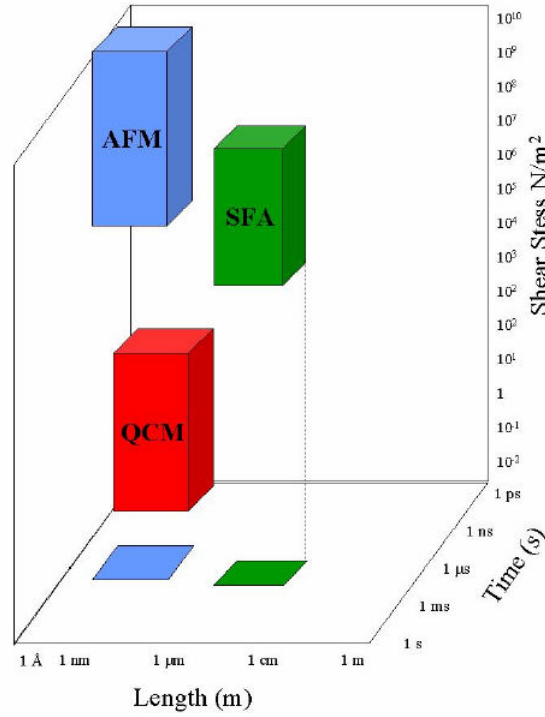


Figure 1.2.7 – Gamme d'échelle de longueur, de temps et de contrainte de cisaillement des techniques actuelles de nanotribologie mono-aspérité (extraite de [10])

#### 1.2.4 Nanotribologie multi-aspérités – Nanotribomètre

Afin d'étudier les phénomènes de frottement et d'usure dans les microsystèmes de nombreux auteurs utilisent l'AFM/LFM [61, 62, 71, 72, 73, 74]. Or comme nous venons de le voir (§ 1.2.3) dans ces dispositifs, le contact est réalisé via une pointe (simulant une mono-aspérité) et n'est donc pas représentatif des contacts réels dans les microsystèmes qui sont de type multi-aspérités [75]. D'où le recours à des nanotribomètres qui permettent de travailler dans une configuration multi-aspérités, sous de très faibles pressions de contact (de quelques  $\mu\text{N}$  à plusieurs  $\text{mN}$ ), avec des vitesses de glissement élevées comme celles rencontrées dans les MEMS du fait du contact fermé [47].

Les résultats rassemblés dans le tableau 1.1 illustrent bien le fait que le comportement tribologique d'un système dépend fortement de l'échelle de mesure [26, 76, 77]. En effet, on peut voir qu'aussi bien pour un substrat de silicium non revêtu, qu'après le dépôt d'un film de  $\text{SiO}_2$  ou d'octadécyltrichlorosilane (OTS :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ ), les valeurs du coefficient de frottement diffèrent sensiblement et dépendent de l'échelle de mesure (AFM ou tribomètre sphère/plan, cf. tableau 1.1). A cause de l'effet d'échelle, les mécanismes de frottement et les forces de surface qui entrent en jeu sont différents et les résultats issus des expériences de tribologie également. Si bien qu'une étude des surfaces utilisant des paramètres plus appropriés pour les microsystèmes (*i.e* géométrie et pression de contact), est nécessaire afin de comprendre leur comportement tribologique.

Substrat / Revêtement	Coefficient de frottement obtenu à l'aide d'un AFM	Coefficient de frottement obtenu à l'aide d'un tribomètre (bille/plan)
Si	0,04-0,07	0,45-0,6
SiO <sub>2</sub>	0,087	0,65-1
OTS	0,04	0,06-0,15

Tableau 1.1 – Propriétés de surface du silicium, de l'oxyde de silicium et d'une monocouche d'OTS obtenues à l'aide de dispositifs mono et multi-aspérités [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]

Afin de simuler au mieux ce qui se passe dans les microsystèmes, nous avons mis en œuvre, dans le cadre de cette thèse, un nanotribomètre multi-aspérités qui représente, assez fidèlement, les conditions de contact rencontrées dans les MEMS.

### 1.2.5 Influence de l'énergie de surface [3]

L'énergie de surface d'un solide (exprimée en  $\text{J.m}^{-2}$ ) correspond à l'énergie qu'il faut fournir contre les forces de cohésion du solide pour créer une unité d'aire nouvelle. On parle de tension superficielle pour les liquides. Cette grandeur est notamment responsable des phénomènes de mouillabilité et de capillarité [1]. L'étude de la mouillabilité permet d'expliquer pourquoi une goutte va plus ou moins s'étaler sur une surface. Ce terme désigne la forme que prend un liquide à la surface du solide (mouillage statique) et la façon dont il se comporte lorsqu'on essaie de le faire glisser sur la surface (hystérèse, ancrage, mouillage dynamique) [3]. La nature hydrophobe ou hydrophile d'une surface est caractérisée par la valeur de l'angle de contact ( $\theta$ ) d'une goutte d'eau avec cette surface comme indiqué sur la figure 1.2.8 :

- $\theta < 90^\circ$ , la surface est hydrophile et retient le liquide ;
- $\theta > 90^\circ$ , la surface est hydrophobe et repousse le liquide ;
- $\theta > 150^\circ$ , la surface est superhydrophobe.

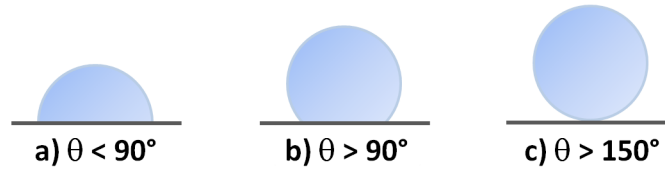


Figure 1.2.8 – Représentation d'une surface hydrophile (a), hydrophobe (b) et superhydrophobe (c)

Pour une surface supposée idéale, c'est-à-dire lisse et chimiquement homogène, l'angle de goutte  $\theta$  est donné par la relation de Young (si  $|\gamma_{SO} - \gamma_{SL}| < \gamma_{LV}$ ) [3] :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.2.3)$$

Où,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$ , sont respectivement les tensions solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur des trois interfaces en présence (cf. figure 1.2.9).

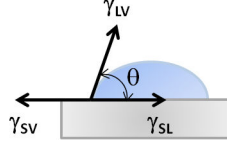


Figure 1.2.9 – Forces appliquées sur une goutte d’eau posée sur une surface solide

Le modèle de Young suppose que la surface est parfaitement lisse et homogène. Or, les imperfections de surface sont inévitables. La valeur de l’angle de goutte ou de contact ( $\theta$ ) dépend de l’énergie de surface, de la rugosité, de la préparation et de la propreté du substrat. L’énergie de surface est déterminée par l’arrangement atomique et la nature chimique des atomes du substrat.

En tribologie, les matériaux à forte énergie de surface présentent généralement des coefficients de frottement élevés. Ces derniers sont dus à l’adhésion interfaciale et à la formation de jonctions entre les surfaces antagonistes. Lorsque ces matériaux sont utilisés dans les applications tribologiques, leur surface est souvent traitée ou revêtue d’un film afin d’en réduire l’énergie de surface [78]. C’est le cas, par exemple, pour le silicium et le verre, qui peuvent être rendus non mouillants par le dépôt d’une monocouche de polymère (tel que l’octadécyl-trichlorosilane (OTS) ou le téflon) (cf. tableau 1.2).

Substrat / Revêtement	Energie de surface ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	Angle de goutte ( $^\circ$ )
Si(100)	2,130	50,5
Si(110)	1,510	
Si(111)	1,230	
$\text{SiO}_2$	> 8	38
OTS	0,0207	109

Tableau 1.2 – Energies de surface et angles de goutte de quelques surfaces [30, 26]

En nanotribologie, les forces de surface deviennent prépondérantes devant les forces de volume. Elles sont de trois types [2] :

- les forces électrostatiques qui résultent d’interactions coulombiennes et décrivent les forces s’exerçant entre deux surfaces chargées ;
- les forces capillaires qui peuvent influencer le contact entre deux solides, en affectant leurs propriétés adhésives et tribologiques. En effet, dans des conditions atmosphériques ambiantes, une fine couche d’eau puis un ménisque peuvent se former à la surface des solides lorsque ces derniers sont suffisamment proches (cf. figure 1.2.10) ;
- les forces de Van der Waals (VdW) qui correspondent à une interaction électrique de faible intensité entre atomes et molécules, ou entre molécules et cristal.

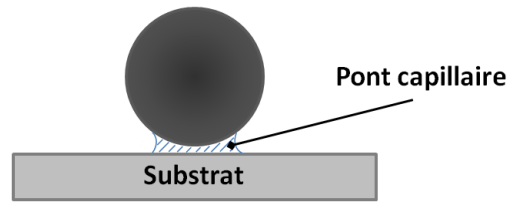


Figure 1.2.10 – Formation d'un ménisque entre deux surfaces

### 1.3 Microsystèmes à base de silicium – MEMS

Un microsystème électromécanique, MEMS, est un dispositif – aux dimensions micrométriques – comprenant un ou plusieurs éléments mécaniques (cf. figure 1.3.1). Ces dispositifs sont employés dans divers domaines de pointe comme : l'automobile, l'aéronautique, la médecine, la biologie, l'électronique, les télécommunications [79]... Les matériaux employés comme substrat (verre, quartz, céramique, polymère...) sont choisis en fonction de leurs propriétés mécaniques (module d'Young, conductivité thermique, densité...), mais le plus souvent les MEMS sont réalisés à partir de substrats de silicium (cf. tableau 1.3) [32].

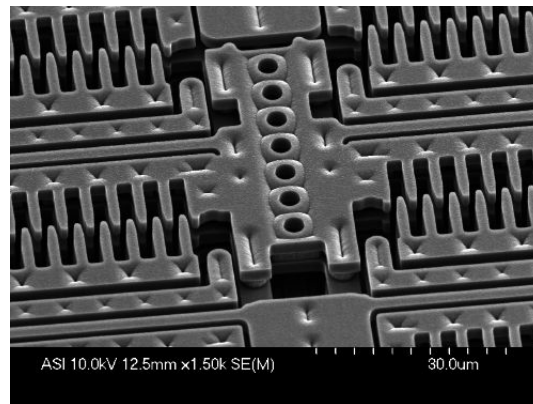


Figure 1.3.1 – Exemple de réalisation d'un système MEMS  
(Comb-drive-<http://www.memx.com>)

Le silicium monocristallin, mis en œuvre dans la présente étude, possède une grande pureté, de bonnes propriétés mécaniques (module d'Young proche de celui de l'acier et, est aussi léger que l'aluminium [80]) et des caractéristiques physico-chimiques intéressantes [30, 31, 33, 34]. Cet ensemble de caractéristiques en fait un matériau de choix pour l'élaboration de micro et nano-systèmes (MEMS/NEMS) de haute qualité. Comme les MEMS sont élaborés sur la base des méthodes d'électroniques, ils sont essentiellement réalisés à partir des orientations cristallographiques (100) et (110). Ces techniques de microfabrication permettent de reproduire en série, plusieurs surfaces identiques par une succession d'étapes : dépôt (ou non) d'une couche protectrice de résine, lithographie suivie d'une ou plusieurs attaques par voie sèche ou humide.



A des échelles micro et nanométriques, de nombreux problèmes de tribologie apparaissent. La fiabilité et la durée de vie des MEMS, réalisés en silicium, sont fortement affectées par les effets de frottement, d'adhésion/stiction, d'usure, de fluage, de fatigue, de fracture et par l'environnement (cf. figure 1.3.2) [11, 12, 13, 81, 82]. Les problèmes de fiabilité peuvent être résolus par un dépôt de couche mince PVD ou CVD [28, 83, 84, 85], par fonctionnalisation (films de Langmuir-Blodgett ou monocouche auto-assemblée) [5, 7, 39], et/ou par structuration physique ou chimique [86, 87, 88].

### 1.3.1 Elaboration du silicium monocristallin [4]

Le procédé de Czochralski (CZ) est largement utilisé pour la production de cristaux de silicium monocristallin de grande dimension. Le silicium « CZ » représente environ 80% de la production de l'industrie électronique.

Le procédé Czochralski consiste à faire croître un germe monocristallin de petite taille qui affleure un bain de silicium polycristallin ultra-pur maintenu à 1450°C, dans un four d'étirage sous atmosphère contrôlée (vide, azote, argon ...). Les barres de monocristal ainsi obtenues sont ensuite purifiées grâce à la technique de la zone fondue flottante, afin d'éliminer les impuretés. Cette méthode exploite le phénomène de diffusion des impuretés qui sont chassées vers l'extrémité haute de la barre de silicium. Le cylindre obtenu est poli pour supprimer toutes les irrégularités de surface et uniformiser son diamètre.

Afin d'effectuer des découpes ultérieures selon des axes cristallographiques donnés, il est nécessaire de faire un repérage préalable des orientations cristallographiques sur le cylindre grâce à des méplats. Cette opération est réalisée grâce à la mise en œuvre de la diffraction des rayons X.

Le cylindre de silicium monocristallin est débité en wafers (épaisseur : 0,4 à 0,6 mm) qui seront les supports de base de la production de tous les composants électroniques.

Les wafers peuvent être dopés pour améliorer leur conductivité. Le dopage est de type N, lorsqu'il est réalisé au  $\text{PH}_3$  (phosphane), qui rend le matériau négatif, et de type P lorsqu'il est effectué au  $\text{B}_2\text{H}_6$  (diborane), qui rend le matériau positif. Un second méplat est usiné sur les disques pour permettre de repérer le type de dopage réalisé (figure 1.3.3). Les disques sont ensuite polis pour uniformiser leurs épaisseurs et améliorer leurs états de surface, puis nettoyés pour éliminer toute trace d'abrasif ou de contamination, avant un polissage miroir.

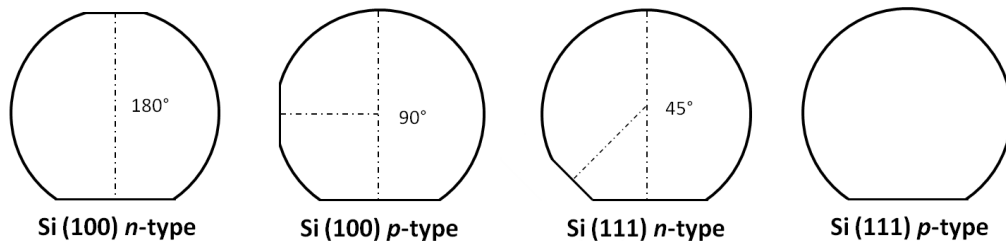
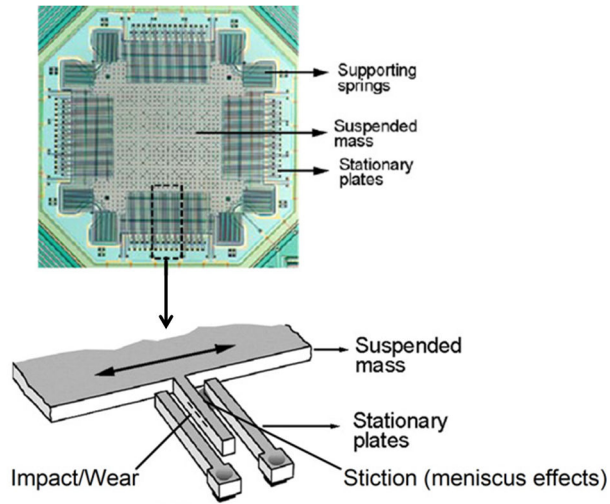


Figure 1.3.3 – Schémas des méplats d'identification des wafers de silicium

Matériau	Applications	Méthode de fabrication
Silicium monocristallin	Le silicium monocristallin est largement utilisé dans les domaines de l'électromagnétisme, l'électronique, de la fabrication des capteurs chimiques, des structures microfluidiques ...	Gravure humide, gravure sèche
Oxyde de silicium	L'oxyde de silicium est principalement employé comme isolant thermique et électrique, masque de gravure du silicium, ou couche sacrificielle pour les surfaces des micromachines ...	Oxydation thermique, gravure humide
Nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	Le nitrure de silicium est employé lors de la fabrication de micro-circuits et micro-capteurs, guide d'ondes optiques, couches déposées par dépôt chimique en phase vapeur, masques protecteurs lors de la gravure ...	Dépôt en phase vapeur
Polysilicium	Il est utilisé pour la réalisation de structures micro-mécaniques pour des applications de capteurs, d'actionneurs, de micro-moteurs ...	Dépôt en phase vapeur
Céramique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ )	Ces applications incluent les micro-canaux, les filtres, les résonateurs, les membranes par la formation de microstructures nanoporeuses ...	
Quartz et verre	Les propriétés du quartz sont employées dans les systèmes piézo-électriques : filtres électroniques, résonateurs, diapasons de montres ...	Gravure humide
Polymère	Les polymères sont utilisés comme isolant électrique, masques pour la lithographie, dans des applications biomédicales...	Lithographie optique ou par faisceau d'électrons
Arséniure de Gallium (GaAs)	Ce sont des matériaux semi-conducteurs employés pour la réalisation de composants opto-électroniques : des diodes électroluminescentes dans l'infrarouge ou des cellules photovoltaïques.	Gravure humide
Métaux, composés métalliques et alliages	Ces matériaux (Cu, W, Al, Ti, Au, TiN, ZnO, SnPb...) sont utilisés lors de la fabrication de systèmes mécaniques	Dépôt en phase vapeur, évaporation, pulvérisation...

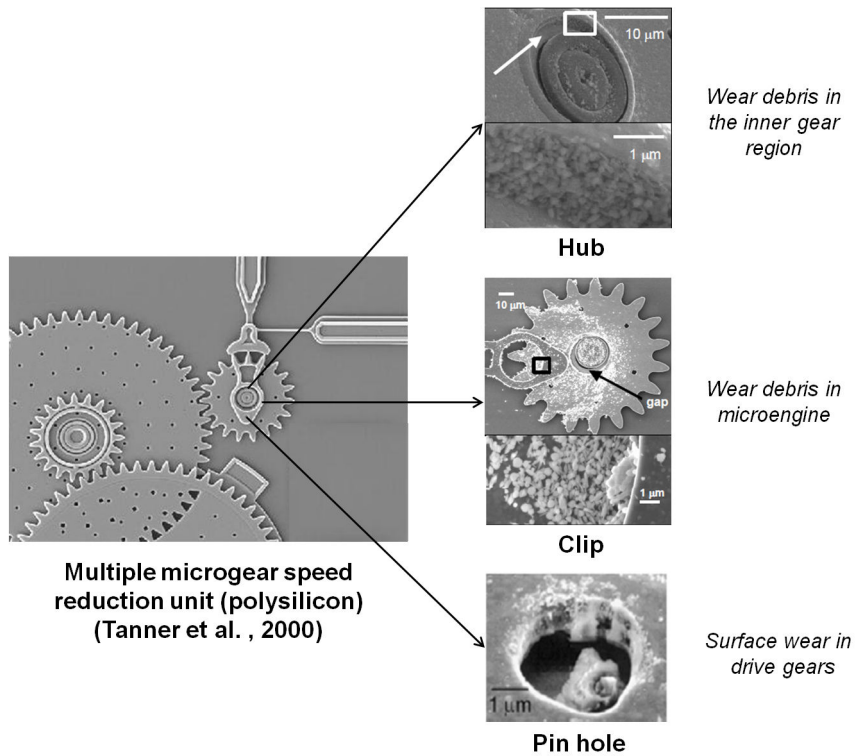
Tableau 1.3 – Comparaison de quelques matériaux employés dans la fabrication des MEMS [31, 32]



**Capacitive type silicon accelerometer for automotive sensory applications (Sulouff, 1998)**



**Microturbine bladed rotor and nozzle guide vanes on the stator (silicon) (Spearing and Chen, 2001)**



**Multiple microgear speed reduction unit (polysilicon) (Tanner et al. , 2000)**

*Figure 1.3.2 – Exemples de problèmes tribologiques rencontrés dans les composants et dispositifs MEMS [11, 12, 13]*

### 1.3.2 Structure du silicium cristallin

Le silicium possède une structure cubique à faces centrées, similaire à celle du diamant avec un paramètre de maille de 0,543 nm. Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués comme représenté sur la figure 1.3.4. Chaque atome de silicium tétravalent, appartenant à un réseau donné, est au centre d'un tétraèdre [89].

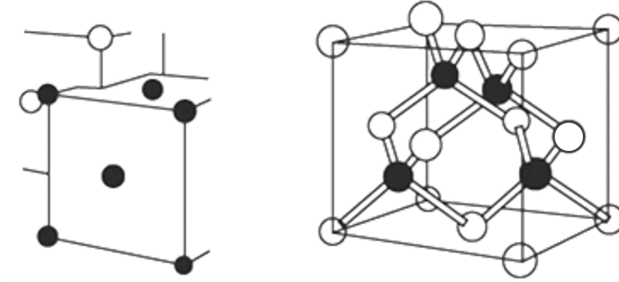


Figure 1.3.4 – Maille élémentaire de type diamant du silicium

Le plan (100) (cf. figure 1.3.5) est le plus largement utilisé dans l'industrie de la micro-électronique car il possède le plan de clivage le plus simple. De plus le tirage des barres de silicium dans ce plan est la moins onéreuse. L'énergie de surface d'un substrat de silicium est différente suivant son orientation cristallographique [30]. Elle est la plus importante pour le plan (100) et moindre pour le plan (111), car ce dernier possède plus d'atomes par unité de surface que les autres plans (tableau 1.4). Le nombre de défauts cristallins est plus important dans le plan (100) qui est, par contre, le plus simple à graver en solution humide [90]. Ces différentes caractéristiques montrent l'importance du choix du plan cristallographique et expliquent les différents résultats obtenus lors de la gravure humide du silicium. Cependant, en gravure sèche utilisant la technique DRIE (Deep Reactive Ion Etching), la précision de la gravure ne dépend pas de l'orientation cristallographique [91]. Le plan (111), de plus haute densité, avec ses meilleures propriétés mécaniques et physico-chimiques retrouve un intérêt.

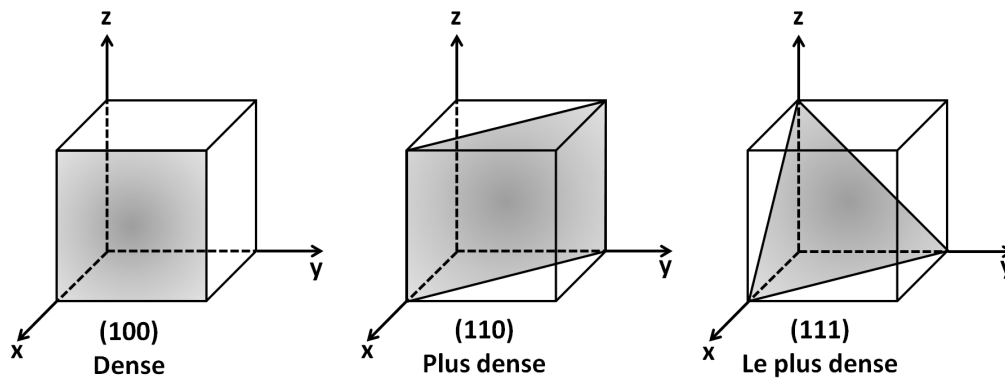


Figure 1.3.5 – Plan des orientations cristallographiques (adapté de Sze [14])

Les structures de silicium monocristallin possèdent des caractéristiques mécaniques différentes suivant leur orientation cristallographique [34]. Le module d'Young, le coefficient de poisson et le module de cisaillement sont isotropes au sein du silicium (111) alors qu'ils varient de manière significative pour le silicium (100) et (110) [34, 47]. De ce fait, les MEMS fabriqués à partir d'un silicium monocristallin (111) devraient posséder de meilleures propriétés tribologiques et être moins sensibles à l'usure que les MEMS réalisés à partir de silicium (100) et (110) [47].

Les caractéristiques mécaniques et les valeurs des énergies de surfaces pour les plans cristallographiques (100), (110) et (111) sont regroupées dans le tableau 1.4.

	Si(100)	Si(111)	Si(110)
Module d'Young : $E$ (GPa)	129	187	168
Coefficient de Poisson : $\nu$	0.28	0.36	0.36
Rugosité : poli/rugueux (nm)	0,311 / 692	0,244 / 683	0,266 / 685
Energie de surface : $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	2,13	1,23	1,51

Tableau 1.4 – Propriétés des wafers de silicium [30, 33, 34]

Pour réduire l'adhésion et améliorer le comportement tribologique dans les MEMS, on peut agir sur leur :

- topographie, en créant des motifs micro-nanométriques [92] par gravure laser [93], gravure sèche ou humide [94, 95], nano-impression [87, 96, 97]... ;
- composition chimique, en les revêtant d'un dépôt de couches minces comme des monocouches auto-assemblées [5, 29, 19, 35, 62, 93, 98, 99, 100, 101, 102, 103]. Ce point fera l'objet des paragraphes suivants.

## 1.4 Fonctionnalisation par dépôt de films minces

Dans les micro et nanosystèmes, les techniques de lubrification principalement utilisées sont le dépôt de couches denses et fortement ordonnées. Les méthodes les plus couramment utilisées pour réaliser des couches sont :

- les dépôts en phase vapeur (PVD, CVD) [28, 83, 84, 85, 104, 105, 106] ;
- les films de Langmuir-Blodgett (LB) [5, 6, 15, 23, 39, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114] ;
- les monocouches auto-assemblées (SAMs) [5, 7, 29, 62, 72, 98, 99, 102, 103, 115, 116, 117].

### 1.4.1 Dépôt en phase vapeur

On différencie les procédés produits par un phénomène purement physique (la PVD), des procédés qui résultent d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule (la CVD) [105].

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*) consiste à produire un flux d'atomes qui réagissent sur un substrat pour former un film [2, 104, 105, 106]. Les principales méthodes de PVD employées sont :

- la pulvérisation cathodique (sputtering) : les atomes de la cible sont éjectés après l’impact des atomes de gaz ionisé (plasma) produits par une tension appliquée entre le matériau à déposer (cathode) et la surface à revêtir (anode) [104] ;
- l’évaporation : la vapeur du matériau à déposer (source) est obtenue en chauffant ce dernier sous vide. Les atomes ainsi évaporés viennent se déposer, progressivement, sur la surface du substrat et forment un film [105].

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*) permet de réaliser des couches minces à partir d’une réaction chimique entre le substrat chauffé et un ou plusieurs gaz réactifs introduits dans l’enceinte de dépôt [2, 104]. Les limites de la CVD classique sont les suivantes :

- la température souvent très élevée, car il faut fournir de l’énergie thermique pour que la réaction se produise ;
- le substrat doit supporter des températures élevées ;
- les gaz souvent toxiques qui peuvent, en plus, attaquer le dépôt.

Des variantes à la technique de dépôt CVD classique sont mises au point afin de remédier à ces problèmes. Nous en nommons quelques-unes ci-après :

- la CVD assistée par plasma (PACVD : *Plasma Assisted CVD* ou PECVD : *Plasma enhanced CVD*) [105] ;
- la CVD assistée par des post-décharges en écoulement (RPECVD : *Remote Plasma Enhanced CVD* ou RPCVD) [104] ;
- la CVD à basse pression (LPCVD : *Low Pressure CVD*) [118] ;
- la CVD assistée par laser (LCVD : *Laser CVD*) [104].

#### 1.4.2 Les films de Langmuir-Blodgett (LB) – films physisorbés [5]

Le terme de film de Langmuir-Blodgett est employé pour désigner des monocouches ou des multicouches de molécules transférées d’une interface eau/air sur un substrat solide [5].

Au 19<sup>ième</sup> siècle, Agnès Pockels [119, 120, 121, 122] a préparé la première monocouche à l’interface eau-air. Irving Langmuir [123] a réalisé la première étude systématique de monocouches de molécules amphiphiles à l’interface eau/air, grâce aux travaux réalisés par Rayleigh [124], sur la nature de ces couches et ceux de Delvaux et Hardy [125], qui font état de la nature amphiphile des molécules – *ie*, possédant à la fois un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe (cf. figure 1.4.1) – qui constituent les films. La première étude d’un dépôt multicouche de longue chaîne d’acide carboxylique sur un substrat solide a été effectuée par Blodgett [126, 127].

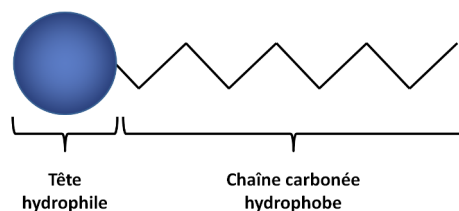


Figure 1.4.1 – Représentation d’une molécule amphiphile

Irving Langmuir a reçu le Prix Nobel de chimie, en 1932, pour ses recherches sur les interfaces. Il a, notamment étudié les films ultra-minces ainsi que les phénomènes d'adsorption interfaciaux et a introduit le concept de film mono-moléculaire (film épais d'une entité moléculaire) à la surface d'un liquide (film de Langmuir) ou d'un solide (film de Langmuir-Blodgett).

La technique de Langmuir-Blodgett fut la première et est la plus ancienne méthode expérimentale permettant de construire un assemblage moléculaire ordonné. C'est, aussi, une des méthodes les plus étudiées jusqu'à aujourd'hui.

#### 1.4.2.1 Formation des films de Langmuir-Blodgett [6]

La technique de Langmuir-Blodgett consiste à modifier les propriétés physico-chimiques de surface par le dépôt d'une ou plusieurs monocouches (cf. figure 1.4.2). Le transfert des monocouches peut s'effectuer sur de nombreux types de substrats. L'interaction des films avec la surface dépend des propriétés physico-chimiques de cette dernière et peut alors influencer ses propriétés tribologiques. Cependant, cette technique se cantonne à l'utilisation de molécules amphiphiles (cf. figure 1.4.1) capables de former des monocouches à l'interface liquide/air.

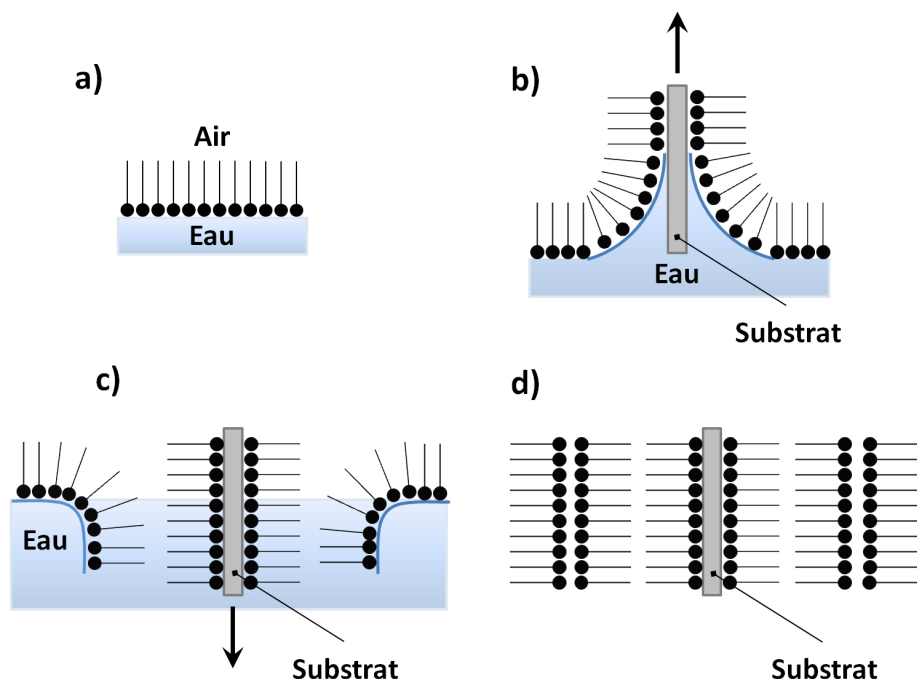


Figure 1.4.2 – Représentation d'un film de Langmuir-Blodgett. Dans un premier temps, les molécules amphiphiles s'organisent à l'interface eau/air (a). Le substrat est ensuite plongé dans la solution pour former le film de Langmuir-Blodgett (b). A chaque nouveau passage dans la solution, une monocouche est ajoutée au film Langmuir-Blodgett (c) et (d)

Pour faciliter le dépôt des molécules lors de la formation de la monocouche, celles-ci sont mises en solution dans un solvant insoluble dans l'eau. Cette solution est ensuite répandue à

la surface de l'eau et se disperse rapidement. Une fois le solvant évaporé, les molécules s'organisent à l'interface eau/air de façon à présenter la partie hydrophile côté eau et la partie hydrophobe côté air (cf. figure 1.4.2.a). Le film qui se forme à l'interface est alors transféré à la surface du substrat dès que ce dernier est retiré de la solution dans laquelle il a été plongé au préalable. Il se fixe par capillarité sur le substrat avec une bonne adhérence et une structure mono-moléculaire pratiquement exempte de défaut (cf. figure 1.4.2.b). Les films LB sont liés au substrat par des interactions faibles de Van der Waals. On dit qu'ils sont physisorbés contrairement aux monocouches auto-assemblées (SAMs) dont les molécules forment des liaisons covalentes avec les substrats [23]. Le pH du liquide dans lequel flottent les molécules influence leur ordonnancement et par-là même la densité du film formé. L'ordonnancement définit l'arrangement que prennent les molécules sous l'action des forces d'interaction de Van der Waals qui s'exercent entre les molécules. Il joue un rôle primordial sur les propriétés physiques et tribologiques des films de Langmuir-Blodgett [6].

La technique de Langmuir-Blodgett est uniquement utilisée sur des substrats polis contrairement aux monocouches auto-assemblées qui peuvent être déposées sur des substrats présentant une structure 3-D complexe (section 1.4.3).

#### 1.4.2.2 Propriétés tribologiques des films Langmuir-Blodgett

Les films de LB peuvent être utilisés pour conférer de meilleures propriétés tribologiques à une surface. Sous de faibles charges normales, le dépôt de molécules d'acides gras permet d'améliorer la résistance à l'usure par rapport à un substrat non revêtu [107, 112]. Cependant, de nombreuses études font état de la fragilité de ces films par rapport aux films chimisorbés (SAMs) (section 1.4.3) [23, 99], en raison de leurs faibles forces de liaison avec la surface. Ils peuvent, à ce titre, être facilement endommagés par le balayage répété d'une tête de microscope à force atomique (AFM) voire être transférés sur la pointe de l'appareil. De ce fait, imager de tels films par AFM n'est possible que sous de très petites charges.

Pour réduire la force de frottement et améliorer la résistance à l'usure des films de LB et donc, la durée de vie des MEMS, Liu *et al.* [15] ont étudié à l'aide d'un AFM, l'influence de l'application d'un courant électrique externe sur le comportement microtribologique d'une monocouche d'acide arachidique déposée sur Si(100). Un courant continu ou alternatif est appliqué au dispositif via une plaque de métal placée sous le substrat. Ce courant permet de créer un champ électrique entre la surface de l'échantillon et la pointe de l'AFM, comme le montre la figure 1.4.3. Les auteurs ont montré qu'en appliquant une tension continue, la force de frottement augmente avec la tension. La résistance à l'usure du film Langmuir-Blodgett est alors significativement réduite. Dans un champ alternatif, la force de frottement est fonction de la tension alternative appliquée et de sa fréquence. Ainsi, cette technique pourrait être utilisée pour contrôler le comportement microtribologique et améliorer la résistance à l'usure des MEMS.

L'influence de la vitesse de glissement sur le frottement et l'usure des films de LB d'acide arachidique a été étudiée à l'aide d'un AFM par Overney *et al.* [111]. A faibles vitesses de balayage ( $v < 10 \text{ mm.s}^{-1}$ ) pour des conditions de pressions de l'ordre du GPa et des températures constantes, le frottement augmente quand la vitesse de balayage diminue. Cette augmentation du frottement est toujours accompagnée d'une usure. L'usure des films se produit de façon aléatoire sur les sites de défauts et est, principalement, causée par des forces de cisaillement.



Lorsque le film ne possède aucun défaut, l'usure se produit à cause des forces d'adhésion.

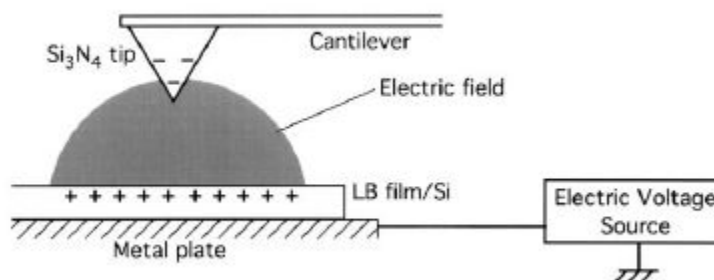


Figure 1.4.3 – Représentation de la pointe en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), du film de LB d'acide arachidique déposé sur le substrat de silicium et de la source de courant électrique. Afin d'induire un champ électrique entre la surface du film de LB et la pointe de l'AFM, les courants alternatif (AC) et continu (DC) ont été appliqués par l'introduction d'une plaque métallique polarisée en dessous de l'échantillon de silicium [15]

La force de frottement des films de LB est proportionnelle à la charge normale [128]. Cependant, des études montrent que si les films de LB sont plus épais qu'une monocouche, le coefficient de frottement est indépendant de la charge normale [114]. Fujiwara *et al.* [108] ont étudié les propriétés tribologiques, à l'échelle microscopique, des films de Langmuir-Blodgett à l'aide d'un FFM. Ils ont montré que pour une faible charge normale, la force de frottement lui est directement proportionnelle. L'effet de la charge normale sur le comportement au frottement dépend de la structure du film, de son épaisseur et de la valeur de cette charge [114].

Levine et Zisman [110] ont montré que le coefficient de frottement des films de LB d'acide carboxylique diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne. Néanmoins aucun changement évident n'est observé pour une chaîne possédant plus de 14 atomes de carbone. Les propriétés tribologiques des longues chaînes d'acides carboxyliques (12 à 26 atomes de carbone) déposées sur des substrats de verre et d'acier ont été étudiées par Dominguez *et al.* [109]. Ils ont montré que la durabilité d'un film était fonction de la longueur de la chaîne, de sa densité et de son épaisseur ainsi que du type de substrat. Le degré d'ordonnement des chaînes joue un rôle primordial sur le comportement tribologique de ces films. Le coefficient de frottement des films de LB formés à partir de polymères fluorés diminue lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne, ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'énergie de surface [113]. De plus, Bowden et Tabor [39] ont démontré que pour un environnement et un substrat donné, plus le nombre de couches constituant le film est important, meilleures sont ses performances de lubrification. Cela reste vrai jusqu'à un nombre seuil de couches au-delà duquel l'ajout de nouvelles couches n'a plus d'effet sur le comportement tribologique du film de Langmuir-Blodgett.

### 1.4.3 Les monocouches auto-assemblées (SAMs) – couches chimisorbées [5, 7]

Les monocouches auto-assemblées (SAMs) correspondent à un assemblage moléculaire chimisorbé à la surface d'un substrat. Celles-ci sont généralement préparées par immersion en plongeant le substrat dans une solution contenant des molécules présentant une affinité spécifique avec ce dernier [5, 29, 99, 129, 130]. Elles peuvent aussi être formées par dépôt chimique en phase vapeur [62, 72, 116, 131, 132]. Il existe différents types de molécules utilisées pour réaliser des auto-assemblages. Parmi les systèmes les plus étudiés, on peut citer l'utilisation d'organosilanes sur des surfaces hydroxylées ( $\text{SiO}_2$ , verre,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [99, 133, 134] ou d'organosoufrés, sur des surfaces métalliques (or, argent, cuivre) [103, 134]. La figure 1.4.4 montre la représentation de la structure générale d'une monocouche auto-assemblée chimisorbée à la surface d'un substrat présentant des groupements hydroxyles. Les molécules sont constituées de trois parties distinctes [5] :

- un groupement d'accroche chimisorbé sur les sites actifs du substrat. Sur un substrat d'or, l'accroche de la molécule organosulfure se produit par une liaison covalente entre le groupe sulfure et l'atome d'or (cf. figure 1.4.5.a). Sur une surface de silicium, l'accroche de la molécule d'organosilane suppose l'hydrolyse du groupement chloro ou alkoxy-silyl avec le film d'eau moléculaire résiduel présent à la surface du substrat (cf. figure 1.4.5.b). Les groupements silanol résultants de cette réaction peuvent, soit créer une liaison covalente avec le groupe silanol provenant de la surface du silicium ( $\text{Si-O-Si}$ ), soit créer des interactions hydrogène avec les traces d'eau physisorbées sur le substrat [16]. La liaison stable des molécules sur le substrat est réalisée par un procédé de réticulation des groupes silanol pour former un réseau siloxane à la surface du substrat. Le mécanisme d'accroche des molécules est décrit dans le paragraphe suivant (§ 1.4.3.1). Les performances des monocouches auto-assemblées sont dépendantes de l'efficacité de l'accroche de la molécule sur la surface ;
- un groupement terminal qui porte la fonctionnalité que l'on souhaite greffer sur un substrat pour en modifier les propriétés physico-chimiques de surface. Généralement le groupement de tête est un méthyle ( $\text{CH}_3$ ) pour les chaînes alkyles ;
- le corps de la molécule, généralement une chaîne alkyle ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ), reliant les groupements d'accroche aux groupements terminaux. La cohésion de l'assemblage moléculaire est effectuée grâce à la formation d'interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyle, permettant ainsi la formation d'un assemblage dense et compact.

Les molécules d'alcanethiol requièrent un revêtement métallique, généralement de l'or, alors que les molécules d'alkyltrichlorosilane possèdent une bonne affinité avec le silicium. Parmi les molécules d'alkyltrichlorosilane, celles d'octadécyltrichlorosilane (OTS) et de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyltrichlorosilane (FDTS) sont les plus étudiées et utilisées comme revêtements anti-usure. Le FDTS possède de meilleures propriétés anti-stiction [132] que l'OTS. Cependant, une surface revêtue d'une monocouche de FDTS s'endommage environ 20% plus rapidement qu'une surface d'OTS à cause d'un frottement plus important, même si l'énergie de surface de la molécule fluorée est plus faible que celle de l'OTS [115]. Notre choix se portera donc sur l'étude de composés alkyltrichlorosilane pour modifier les propriétés de surface du silicium utilisé comme substrat pour les MEMS.

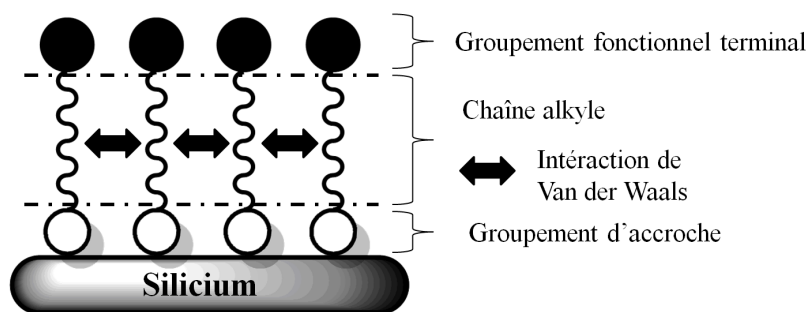


Figure 1.4.4 – Représentation de la structure générale d'une monocouche auto-assemblée (SAMs)

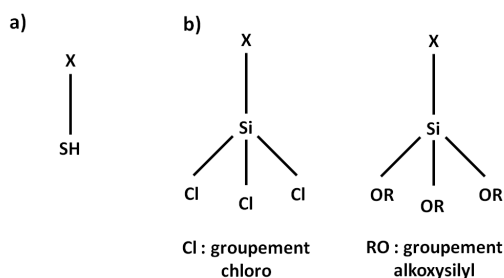


Figure 1.4.5 – Représentation schématique d'une molécule d'organosulfure (a) et d'organosilane (b)

#### 1.4.3.1 Réaction de silanisation

La réaction de silanisation (figure 1.4.6) correspond à l'adsorption des dérivés alkylsilane, de type  $\text{RSiCl}_3$ , sur une surface hydroxylée (i.e  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...) [16]. Cette réaction permet de modifier les propriétés chimiques du substrat pour lui donner de nouvelles propriétés de surface. Le premier effet apparent du greffage des monocouches auto-assemblées est le changement des propriétés de mouillabilité de la surface.

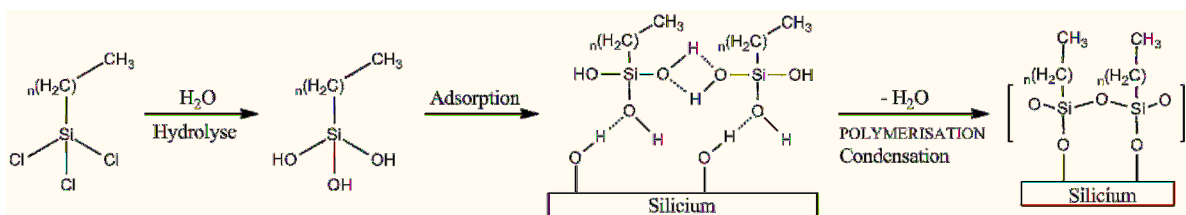


Figure 1.4.6 – Réaction de silanisation selon Sagiv [16]

La plupart du temps, la réaction de silanisation s'effectue dans un solvant organique anhydre. La présence d'eau permet l'hydrolyse des molécules de silane qui est un paramètre important de cette réaction. En effet, il y a une compétition entre les interactions moléculaires ayant lieu à l'interface molécules-substrat et à l'interface molécules-solution [16, 135]. En l'absence d'eau dans la solution, l'hydrolyse des molécules de silane s'effectue lorsque celles-ci entrent en contact avec la couche d'eau de la surface du substrat. Ensuite, les différentes fonctions hydroxyle s'associent par liaisons hydrogène, pour donner après condensation, un réseau tridimensionnel lié à la surface de silicium et à la molécule voisine par l'intermédiaire des fonctions siloxane (Si-O-Si) [16]. Une récente étude, menée par Naik *et al.* [17] par spectroscopie infrarouge à réflexion-transmission multiple (MTR-IR) a mis en évidence que très peu de groupements d'accroche de silicium des molécules du réseau moléculaire sont liés à la surface (cf. figure 1.4.7).

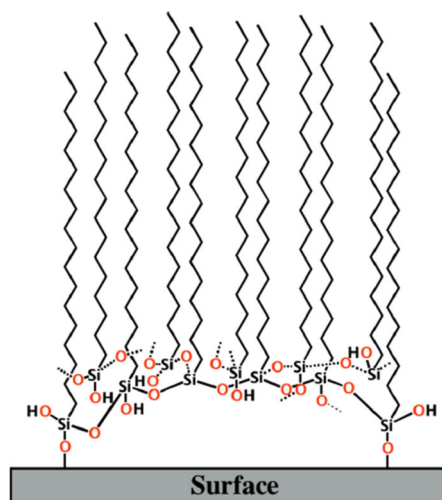


Figure 1.4.7 – Représentation schématique d'une monocouche d'OTS selon Nail *et al.* [17]

Les molécules de silane qui possèdent des groupements méthyle terminaux non réactifs ne permettent pas de dépôt multicouches [136]. Cependant, des adsorptions physiques sur la surface peuvent avoir lieu [136]. Expérimentalement, ces excès de dépôts sont généralement éliminés après le greffage en rinçant la surface à l'aide du solvant employé pour la préparation de la solution de silane.

#### 1.4.3.2 Formation des SAMs

La formation des monocouches auto-assemblées nécessite une parfaite connaissance des différents paramètres opératoires afin d'obtenir des films denses, homogènes et reproductibles. Les paramètres influençant la qualité du greffage font l'objet de nombreuses études portant notamment sur : la longueur de la chaîne alkyle, la densité des molécules alkyle, la concentration de la solution, la température de la solution, le temps d'immersion, la nature et la polarité du solvant ainsi que la quantité d'eau présente dans le système [5, 23, 98, 99, 137, 138, 139].

#### 1.4.3.2.1 La longueur de la chaîne

De nombreuses études ont montré que le coefficient de frottement d'un substrat de silicium, revêtu d'une monocouche d'alkyltrichlorosilane, diminue lorsque la longueur de la chaîne de la molécule augmente [16, 98, 99]. Cependant, lorsque le nombre de carbone dans la molécule est supérieur à 18 carbones ( $C > 18$ ), le coefficient de frottement ne change plus [103, 140].

Wasserman *et al.* [137] ont étudié les films d'alkyltrichlorosilane ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SiCl}_3$ , avec  $n = 0$  à 17), par mouillabilité, ellipsométrie et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Il en résulte qu'à l'exception des chaînes courtes ( $n = 0, 1, 2$ ), les monocouches se greffent à la surface du silicium oxydé ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ). Sagiv *et al.* [16] ont montré que les monocouches dérivées de longues chaînes d'organosilane sont physiquement robustes et fortement ordonnées. Booth *et al.* [103] rapportent que les films formés à partir des molécules où  $n \geq 11$ , sont connus pour être fortement ordonnés et possèdent une structure cristalline, alors que, les films de chaînes courtes ( $n < 7$ ) possèdent une structure proche de l'état liquide. Les films formés à partir des molécules intermédiaires ( $7 \leq n < 11$ ) ont une structure à la fois cristalline et désordonnée. Ainsi, plus la longueur de la chaîne est grande, meilleures sont les interactions cohésives avec les chaînes voisines [103]. Par ailleurs, plus la longueur de la chaîne augmente, plus la densité des molécules adsorbées en surface augmente et plus l'orientation moléculaire est améliorée [99].

Le comportement tribologique d'une monocouche va donc dépendre des propriétés intrinsèques des molécules organiques greffées sur le substrat, à savoir :

- la nature chimique du groupement terminal qui est en contact direct avec la surface antagoniste ;
- la densité des interactions moléculaires ;
- la densité et l'homogénéité de la monocouche.

Le frottement élevé, attribué à la faible densité des chaînes courtes ( $n < 7$ ), est lui-même le résultat des faibles forces de Van der Waals entre ces chaînes. Un mauvais ordonnancement des molécules provoque d'importants modes de dissipation d'énergie (flexion et inclinaison des chaînes, rotation...). Ces modes de dissipation d'énergies peuvent être aggravés lors des essais de frottement, mais ils sont atténués pour les films denses et compacts formés à partir de molécules dont la longueur de chaîne est plus longues ( $n > 7$ ).

#### 1.4.3.2.2 Influence de la nature chimique du groupement de tête

Lors d'un essai de frottement, le comportement tribologique d'un substrat, contre une surface antagoniste polaire (par exemple une bille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), va être influencé par son énergie de surface. Si le substrat à analyser est hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ), la force de frottement sera moins importante que si ce dernier est hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ).

Les propriétés d'adhésion et de frottement des surfaces fonctionnalisées sont liées à la nature chimique du groupement de tête de la molécule utilisée pour la réalisation de la monocouche auto-assemblée. Ainsi les forces d'adhésion mesurées entre une pointe d'AFM et des surfaces  $\text{Si}/\text{Au}$  revêtues de molécules possédant différents groupements terminaux ( $-\text{CH}_3$  ;  $-\text{COOH}$ ) ont été étudiées par Frisbie *et al.* [141]. Ces auteurs ont montré que les forces d'adhésion et les forces de frottement, entre la pointe AFM et l'échantillon fonctionnalisé, évoluent de la manière suivante :  $\text{COOH}/\text{CH}_3 < \text{CH}_3/\text{CH}_3 < \text{COOH}/\text{COOH}$ .

Les molécules à base d'atomes de fluor possèdent une énergie de surface plus faible que les hydrocarbures ou les siloxanes. Cependant, les travaux menés à l'aide d'un microtribomètre équipé d'une bille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\phi = 3$  mm) par Sung *et al.* [115] ont montré qu'une monocouche de FDTS greffée sur Si(100) possède un coefficient de frottement plus élevé qu'une monocouche d'OTS greffée sur Si(100) (voir § 1.4.3).

#### 1.4.3.2.3 Effet de la température et du taux d'humidité relative (HR)

L'environnement est également un paramètre crucial à prendre en compte lors des essais tribologiques. L'humidité et la température du milieu environnant ont une influence directe sur la stabilité et les performances tribologiques des monocouches. En effet, sous forte humidité, la force de frottement des surfaces hydrophiles peut diminuer sous l'effet de lubrification joué par l'eau, alors qu'elle peut augmenter pour les surfaces hydrophobes en raison de l'accroissement de l'adhésion et la formation d'un ménisque d'eau dans la zone de contact.

La température de la solution ainsi que l'humidité jouent également un rôle important dans la formation des monocouches auto-assemblées. Broska *et al.* [142], ainsi que Parikh *et al.* [143] ont démontré qu'il existe une température de transition ( $T_C$ ) qui contrôle la formation et la qualité des monocouches d'alkyltrichlorosilane greffées sur des substrats de silicium oxydés. Cette température de transition augmente de façon linéaire avec la longueur de la chaîne ( $\sim 3,5$  °C par groupement  $\text{CH}_2$ ). Dans le cas de l'OTS, il est prouvé que cette température est de  $T_C = 28 \pm 4$  °C. Au-dessus de cette température de transition, les chaînes alkyle sont désordonnées, alors qu'en-dessous, elles sont considérées comme parfaitement denses et ordonnées [138].

La présence d'eau adsorbée sur le substrat est nécessaire à la formation des monocouches auto-assemblées [16]. L'adsorption des molécules et la qualité du film sont influencées par la quantité d'eau sur le substrat. Le taux d'humidité relative (HR) influence également le temps nécessaire de formation de la monocouche d'alkyltrichlorosilane. Lorsque la monocouche est préparée dans une solution d'alkyltrichlorosilane maintenue sous une atmosphère sèche, celle-ci est considérée complète après 5 heures d'immersion en solution, alors qu'à  $\text{HR} = 30\%$ , elle l'est après 1 heure seulement [137]. Wang *et al.* [144] ont étudié la croissance de films ultra-fins d'OTS sur  $\text{SiO}_2$ , dans des conditions sèches et humides. Dans des conditions humides, des agrégats d'OTS se forment d'abord en solution avant de venir s'adsorber, sous forme d'îlots, sur la surface. Le processus de dépôt se poursuit avec l'augmentation du temps d'immersion, grâce à la présence d'eau dans la solution et peut provoquer la formation d'un dépôt multicouches rugueux. En absence d'humidité, la cinétique de formation de la monocouche est plus lente. Les molécules d'OTS ne peuvent réagir qu'avec la couche d'eau adsorbée sur la surface du substrat et viennent s'y greffer individuellement. Chaque molécule est interconnectée aux autres pour former une monocouche complète et lisse (rugosité  $\sim 0,1$  nm). Lorsque de l'eau pénètre dans un film, l'ordonnement de sa structure peut être altéré et affecter la liaison formée entre la molécule et le substrat [117].

#### 1.4.3.2.4 Le temps d'immersion du substrat dans la solution

La cinétique de formation des SAMs est importante pour établir un protocole qui permet d'obtenir des monocouches reproductibles, denses, compactes et homogènes. Silberzan *et al.* [135] rapportent, qu'après 3 minutes d'immersion, une monocouche d'OTS se forme à la surface du substrat, alors que Wasserman *et al.* [137] suggèrent qu'il faut 24 heures. Balgar *et al.* [145] ainsi que Masuko *et al.* [139] ont montré que les molécules se greffent sur le substrat sous forme

d'îlots dont la taille va croître avec l'augmentation du temps d'immersion, permettant ainsi la croissance de la monocouche. Ce temps d'immersion est fonction de la concentration de la solution en OTS [130, 146]. Le temps nécessaire pour la formation d'une monocouche homogène diminue lorsque la concentration en OTS en solution augmente : pour une concentration de 0,5 mM il est de 30 minutes, alors qu'il est de 16 heures pour une concentration de 0,05 mM [146].

L'adsorption des molécules d'OTS sur une surface de silicium a été étudiée, *in situ* et en temps réel, par Hussain *et al.* [136] à l'aide d'une microbalance à quartz (QCM). Un cristal de silicium est immergé dans une solution d'hexadécane et de chloroforme (4 : 1 en volume). Lorsque la fréquence de ce dernier se stabilise, les molécules d'OTS sont injectées dans la solution. Juste après leur injection une diminution de la fréquence du cristal a été notée indiquant une adsorption rapide des molécules sur la surface. Cette diminution se stabilise avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à atteindre une fréquence limite. Il est à noter que cette différence de fréquence tend à diminuer jusqu'à atteindre une valeur seuil lorsque la concentration en OTS augmente de 0 à 70 mM.

#### 1.4.3.2.5 Le choix du solvant

Le choix du solvant approprié à la formation d'une monocouche auto-assemblée uniforme est primordial. Gun et Sagiv [147] ont été parmi les premiers à montrer que la densité des molécules d'OTS greffées sur des substrats de silicium est influencée par le solvant employé lors de la formation de la monocouche.

Une étude portant sur le greffage de films d'OTS dans 11 solvants, menée par McGovern *et al.* [148], montre que les films les plus denses sont obtenus dans des solvants aromatiques tels que le toluène ou le benzène car ils sont capables d'extraire des quantités significatives d'eau de la surface du substrat. Ils ont également indiqué que l'hydrolyse de l'OTS s'effectue préférentiellement en solution plutôt qu'à la surface de l'échantillon.

Manifar *et al.* [129] ont établi qu'entre l'hexane, le toluène, le tétrahydrofurane (THF), l'éther et le dichlorométhane (DCM), les SAMs d'OTS formées à partir de ce dernier solvant possèdent une structure plus uniforme et cristalline.

#### 1.4.3.3 Les propriétés des SAMs

##### 1.4.3.3.1 Structure des monocouches auto-assemblées

Cohen *et al.* [149] ont établi que les monocouches partiellement formées sont constituées d'îlots denses, compacts et rectilignes dont les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface. Wasserman *et al.* [137] ont approfondi cette étude et établi qu'une monocouche incomplète, formée de molécules désordonnées groupées sous forme d'îlots au hasard sur la surface, est proche d'un état liquide. Spencer [150] explique que la monocouche formée d'îlots apparaît comme une structure du type « mushroom ». Une étude plus récente a montré que ce dépôt aléatoire croît de façon latérale jusqu'à former une monocouche auto-assemblée homogène lorsque le temps d'immersion augmente [139].

##### 1.4.3.3.2 Stabilité chimique des monocouches auto-assemblées

La stabilité chimique des monocouches de tétradécyltrichlorosilane (C14) dans les solvants organiques (hexadécane) et dans les milieux acides (HCl à 0,1 N) est remarquable [137]. Aucune dégradation apparente des monocouches n'est observée après 44 heures. A l'inverse, dans les

milieux basiques (NaOH à 0,1 N) une dégradation importante des monocouches est observée. Après 5 minutes d'immersion dans un milieu basique le film commence à se dégrader, et au bout de 80 minutes, environ 50% du film a disparu. Une gravure du substrat de silicium est même observée après une longue immersion en milieu basique [137].

#### 1.4.3.3 Stabilité thermique des monocouches auto-assemblées

Les changements de morphologie des monocouches d'alkyltrichlorosilane de C11 et C18 greffées sur silicium ont été étudiés par Calistri *et al.* [151] en fonction de la température de recuit grâce à des mesures d'angles de goutte et à la microscopie à force de balayage (SFM). Les mesures de mouillabilité et les analyses de rugosité par SFM ont montré un changement permanent dans la structure des monocouches C11, après 2h de chauffe à une température de plus de 125°C. Pour les monocouches C18, le changement de structure est observé à une température de transition plus élevée. Les mesures d'angle de contact indiquent une transition autour de 125°C pour l'eau, alors qu'elle est aux alentours de 130°C pour l'hexadécane. Les mesures SFM indiquent une transition à 155°C. Les angles de contact sont sensibles à la rugosité de la surface, ce qui est confirmé par les analyses SFM. La température de désordre plus élevée pour les monocouches de C18 pourrait être due à une enthalpie de cristallisation plus importante que pour les monocouches de C11 [151]. De même, Cohen *et al.* [149] ont montré qu'aucune modification des angles de goutte, ni aucun changement permanent dans la structure des films d'OTS déposés sur aluminium n'ont été observés, après une montée en température à 140°C puis un refroidissement à température ambiante.

Des simulations par dynamique moléculaire (MD), menées par Barriga *et al.* [152], entre -173°C et 327°C sur une monocouche d'OTS adsorbée sur Si(100), montrent que les films sont stables thermiquement jusqu'à 227°C. Au-delà de cette température les liaisons de la monocouche se brisent sous l'effet des vibrations thermiques des atomes. L'épaisseur de ces films est stable jusqu'à 127°C, puis celle-ci commence à diminuer indiquant que les liaisons commencent à se briser [152].

Les analyses infrarouges et thermogravimétriques réalisées par Kulkarni *et al.* [153] ainsi que les mesures AFM, XPS et celles de mouillabilité de Kim *et al.* [154] montrent qu'à l'air libre, une monocouche C18 est stable jusqu'à 250°C et que sa décomposition complète a lieu autour de 400°C. Sous vide, les monocouches d'alkylsiloxane déposées sur Si(100) oxydés sont stables jusqu'à une température de 467°C indépendamment de la longueur de la chaîne [155]. Au delà de cette température, les chaînes commencent à se décomposer par clivage des liaisons C-C, résultant de la désorption de fragments d'hydrocarbures et d'une diminution de la longueur de la chaîne. Les groupements de tête siloxane restent sur la surface après la décomposition des monocouches, jusqu'à environ 827°C. La stabilité thermique des monocouches n'est pas déterminée par la configuration de la liaison du groupe de tête (*i.e.*, réticulation des liaisons Si-O) mais plutôt par les liaisons Si-C ou C-C. La température de transition, plus élevée sous vide, peut s'expliquer par le fait que l'oxygène et l'eau présents dans l'air peuvent accélérer le clivage des liaisons C-C.

#### 1.4.3.4 Applications des SAMs

Les revêtements SAMs sont de faibles épaisseurs, faciles à mettre en œuvre et possèdent une bonne stabilité chimique. Ils sont employés dans des domaines tels que l'optique [156], l'électronique [157] et la biologie [158, 159].



Les films auto-organisés sont également couramment utilisés pour modifier les propriétés de mouillabilité [19, 35] ou contrôler les propriétés tribologiques [25, 27, 99, 103, 115, 116, 160, 161, 162, 163, 164, 165] et adhésives [62, 74, 166] d'une surface.

Dans ce travail, nous les utiliserons pour nos applications tribologiques, car des publications [39, 62, 103] ont montré que les monocouches auto-assemblées possèdent de bonnes propriétés lubrifiantes et anti-adhésives, particulièrement celles formées à partir de longues chaînes carbonées. Elles sont utilisées pour diminuer le frottement et augmenter la résistance à l'usure du substrat sur lequel elles sont greffées.

## 1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux concepts nécessaires à la compréhension de ce mémoire, particulièrement la notion de frottement mono et multi-aspérités ainsi que la tribologie multi-échelles. Nous avons détaillé les méthodes employées pour fonctionnaliser des surfaces par le dépôt de films minces. Grâce à cette étude bibliographique, nous avons pu orienter notre choix sur les molécules d'alkyltrichlorosilane car elles sont très utilisées sur les substrats de silicium pour modifier leur comportement tribologique et leurs propriétés de mouillabilité. Leur tenue à l'usure est d'autre part meilleure que celle des composées fluorés.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les techniques expérimentales et la description des méthodes adoptées pour fonctionnaliser, caractériser et analyser les échantillons.

# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des dispositifs et techniques utilisés durant cette thèse. Nous détaillerons les protocoles expérimentaux d'élaboration des surfaces fonctionnalisées, les équipements et méthodes de caractérisation des couches minces obtenues, et finalement, l'équipement de nanotribologie multi-aspérités permettant d'étudier leur comportement en frottement.

### 2.1 Elaboration des surfaces fonctionnalisées

#### 2.1.1 Substrat

Les substrats sont des wafers de silicium de type N (dopage au phosphore) fabriqués par le procédé CZ. Ils possèdent trois orientations cristallographiques différentes : (100), (110) et (111) de différentes rugosités. Les propriétés de ces différents substrats sont compilées dans le tableau 2.1

	Echantillon			Bille
	Si(100)	Si(111)	Si(110)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Module d'Young : E (GPa)	129	187	168	310
Coefficient de Poisson : $\nu$	0,28	0,36	0,36	0,22
Rugosité ( $R_a$ ) : poli/rugueux (nm)	0,311/692	0,244/683	0,266/685	-
Energie de surface : $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )	2,13	1,23	1,51	-

Tableau 2.1 – Propriétés des échantillons [30, 33, 34]

#### 2.1.2 Monocouches auto-assemblées

Les monocouches ont été élaborées à partir de molécules d'alkyltrichlorosilane (formule générale CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SiCl<sub>3</sub>) qui présentent différentes longueurs de chaînes alkyles (avec n = 5, 7, 9, 11, 17). Les caractéristiques des molécules utilisées, sans aucune purification, sont rassemblées dans le tableau 2.2. Celles de C6 proviennent du fournisseur Aldrich et celles de C8 à C18 d'Alfa Aesar. La figure 2.1.1 représente les différentes molécules d'alkylsilane utilisées.

	Structure chimique	pureté (%)
n-Octadécyltrichlorosilane (C18)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$	95
n-Dodécyltrichlorosilane (C12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SiCl}_3$	96
n-Décyltrichlorosilane (C10)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$	97
n-Octyltrichlorosilane (C8)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$	97
n-Hexyltrichlorosilane (C6)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$	97

Tableau 2.2 – Caractéristiques des molécules d'alkyltrichlorosilane

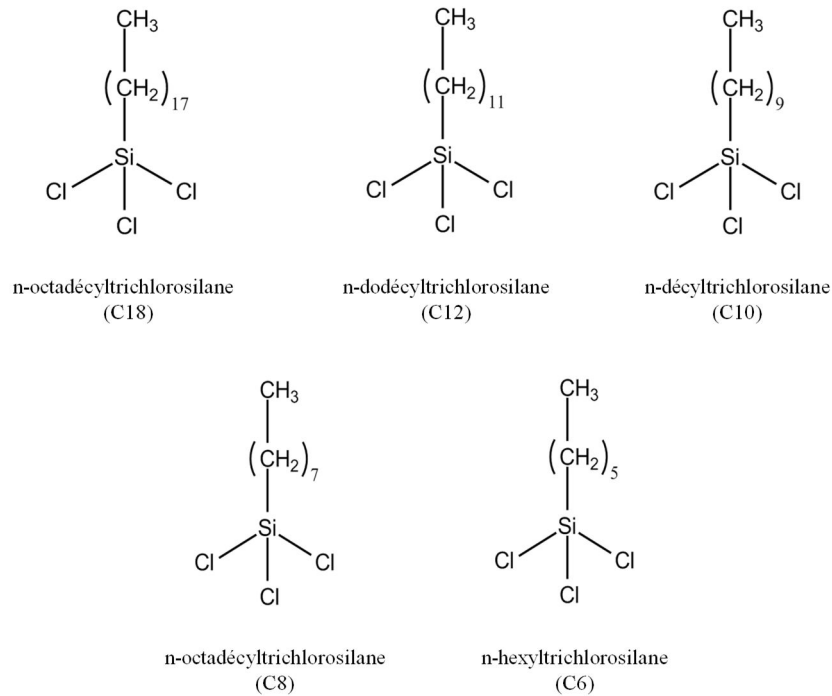


Figure 2.1.1 – Représentation schématique des molécules d'alkyltrichlorosilane utilisées au cours de l'étude

Dans cette étude, deux procédés distincts ont été utilisés pour l'élaboration des couches.

### 2.1.2.1 Elaboration par immersion

Avant l'immersion dans la solution de monomère, les wafers de silicium ont été nettoyés successivement, par ultrasons pendant 5 min dans un détergent (GP 17.40 SUP), puis à l'acétone et à l'éthanol. Ils ont, ensuite été soumis 5 min à un traitement par plasma d'oxygène à 100 W, avec un débit d'oxygène de 50 L / h et sous une pression de 0,4 mbar. Un tel traitement permet de former un film mince d'oxyde de silicium sur la surface du substrat ce qui facilite l'adsorption des SAMs sur ce dernier. Enfin, les monocouches de n-alkyltrichlorosilane ont été greffées en immergeant les substrats, préalablement nettoyés dans une solution à 25 mM de monomère, dans du toluène (99,5%, anhydre) pendant 20 min à température ambiante (22°C).

Pour les substrats présentant une micro ou une nanostructuration, le temps d'immersion varie de 2 à 24 h (cf. figure 2.1.2). Les substrats fonctionnalisés ont été rincés avec du toluène, de l'éthanol absolu (99,9%) et de l'eau distillée pour éliminer les éventuelles impuretés absorbées physiquement.

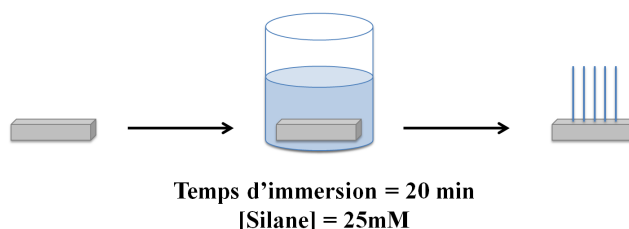


Figure 2.1.2 – Schéma représentant le mode l'élaboration par immersion des monocouches auto-assemblées

### 2.1.2.2 Elaboration en phase vapeur

Le greffage des molécules d'alkyltrichlorosilane en phase vapeur a été réalisé en utilisant le protocole décrit par Sri Divya Vidyala [159]. Avant la réalisation du dépôt, les wafers de silicium ont été nettoyés en suivant la procédure décrite au paragraphe précédent (voir § 2.1.2.1). La chambre à vide a, quant à elle, été nettoyée à l'acétone et mise sous vide pendant plusieurs minutes. Après cette étape, les échantillons de silicium ont été placés dans l'enceinte sur des lames de verre (servant de porte-substrat) et un volume de 150  $\mu\text{L}$  de la solution de monomère a été déposé au centre et entre les échantillons. La cuve fermée a été mise sous vide pendant 15 secondes. Ce vide a été maintenu pendant toute la durée du dépôt fixée à 48 h (figure 2.1.3). Lors de cette mise sous vide, les molécules du monomère deviennent volatiles et interagissent avec la surface pour s'y déposer.

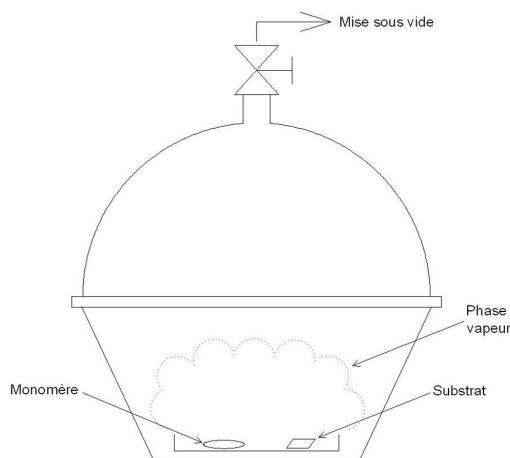


Figure 2.1.3 – Principe du dépôt en phase vapeur

Une fois élaborées, ces couches ont été caractérisées par différentes techniques.

## 2.2 Caractérisation topographique des surfaces

### 2.2.1 Profilométrie interférométrique

La topographie des substrats de silicium a été caractérisée au Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) (Centre Arts et Métiers ParisTech de Cluny) par profilométrie interférométrique en lumière blanche (Wyko NT1100, Veeco (USA)). La plage de déplacement de la platine piézo-électrique est comprise entre 0 et 1 mm. La résolution verticale est de 0,1 nm. La résolution latérale et la vitesse maximale de balayage sont respectivement de 0,2  $\mu\text{m}$  et 7,2  $\mu\text{m.s}^{-1}$ . L'analyse d'images est effectuée avec le logiciel SPM *Gwyddion* (<http://gwyddion.net/>) [167]. Les figures 2.2.1 et 2.2.2 montrent les différentes topographies des wafers utilisées lors des essais tribologiques.

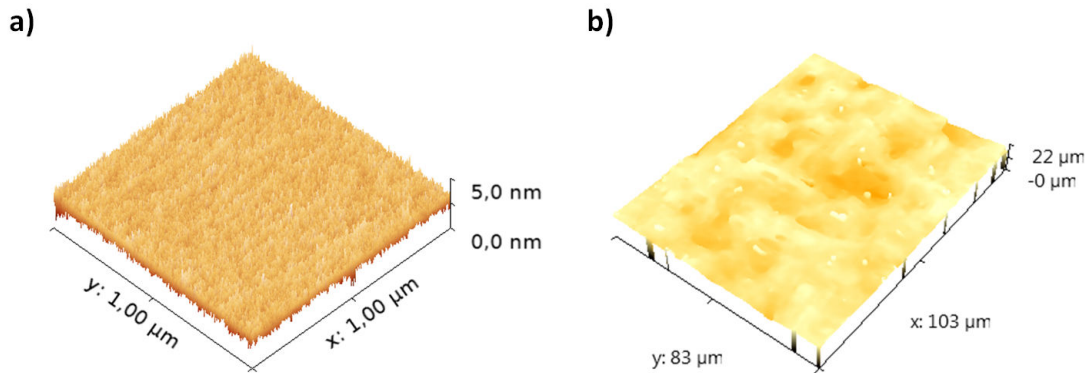


Figure 2.2.1 – Images d'une surface polie ( $R_a = 0,311 \text{ nm}$ ) (a) et rugueuse ( $R_a = 692 \text{ nm}$ ) (b) d'un wafer de silicium d'orientation cristallographique (100) obtenues par profilométrie interférométrique en lumière blanche

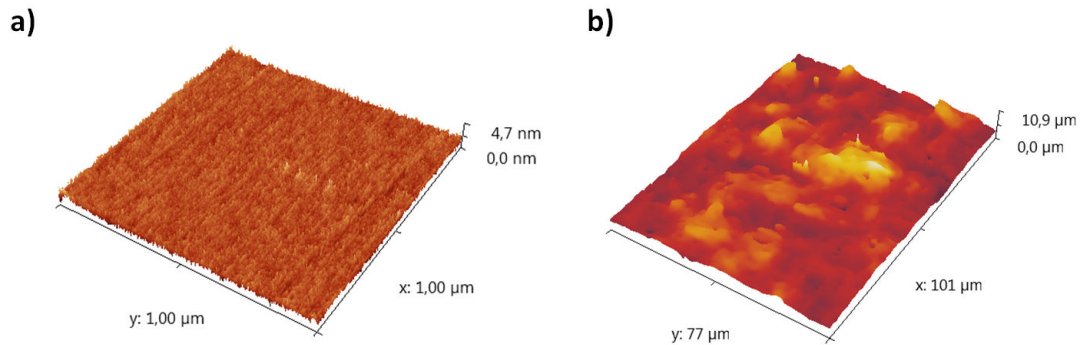


Figure 2.2.2 – Images d'une surface polie ( $R_a = 0,244 \text{ nm}$ ) (a) et rugueuse ( $R_a = 683 \text{ nm}$ ) (b) d'un wafer de silicium d'orientation cristallographique (111) obtenues par profilométrie interférométrique en lumière blanche

### 2.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La topographie et la structure des monocouches ont été étudiées par AFM (figure 2.2.3), à l'Université de Toulon, à l'aide d'un appareil Multimode V (Brukernano, Santa Barbara, CA) en mode tapping (Tapping Mode). Le mode intermittent est un compromis entre le mode statique et le mode oscillant sans contact d'un AFM. Il consiste à faire vibrer le cantilever au voisinage de sa fréquence de résonance au-dessus de l'échantillon. A chaque période d'oscillation, la pointe du cantilever vient en contact avec la surface de manière intermittente. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très faibles et le temps de contact très court, limitant ainsi l'endommagement de l'échantillon tout en améliorant la qualité de l'image [18]. La fréquence de résonance est comprise entre 244 et 366 kHz et la taille maximum de balayage est de 16 x 16  $\mu\text{m}$ . En plus de la topographie, le mode tapping fournit simultanément des images en contraste de phase. Ces dernières conduisent à améliorer les détails des surfaces scannées et renseignent sur leurs propriétés mécaniques locales (adhésion, viscoélasticité) [18].

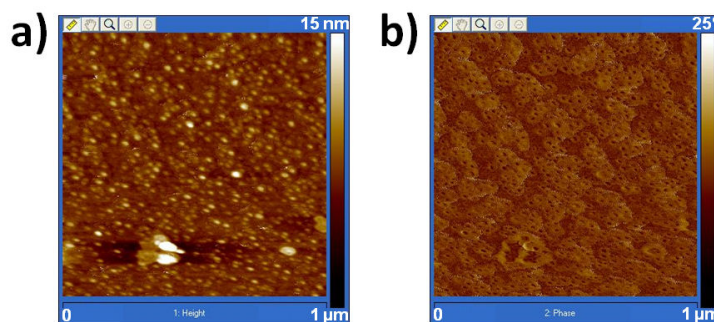


Figure 2.2.3 – Images AFM d'une monocouche d'OTS, en topographie (a) et en phase (b), observées en mode intermittent ( $T_{immersion} = 20 \text{ min}$ )

## 2.3 Caractérisation des propriétés physico-chimiques des surfaces

### 2.3.1 Mouillabilité

Les propriétés de mouillabilité des substrats non revêtus et fonctionnalisés ont été réalisées par la méthode des angles de goutte, à l'aide d'un appareil Tracker commercialisé par la société Teclis IT CONCEPT (France) (cf. figure 2.3.1). Après le dépôt sur l'échantillon, une source lumineuse éclaire la goutte dont l'image est capturée par une caméra. Le logiciel Windrop calcule l'angle de goutte par la méthode des tangentes. L'appareil permet également de réaliser des mesures dynamiques d'angle d'avancée et de reculée grâce à un système d'injection automatique de liquide permettant de doser le volume de la goutte. Pour les mesures statiques d'angles de goutte, un volume constant de 5  $\mu\text{L}$  d'eau déminéralisée a été utilisé. Cinq mesures, minimum ont été réalisées par échantillon.



Figure 2.3.1 – Dispositif Tracker

### 2.3.2 Mesure de la force d'adhésion (Pull-off)

La composante adhésive des échantillons a été évaluée par détermination de la force de pull-off nécessaire pour vaincre les effets d'adhésion existant entre deux surfaces. Elle peut être réalisée par AFM mais cette mesure mono-aspérité est difficilement extrapolable pour calculer la force d'adhésion entre la bille du nanotribomètre et la surface. Par conséquent, les mesures de pull-off ont été réalisées à l'aide d'un capteur de micro-nanoforces développé au département AS2M de l'institut FEMTO-ST. Ce dispositif basé sur la lévitation diamagnétique est composé de quatre aimants permanents qui permettent de faire léviter un capillaire en verre sur lequel sont fixés deux petits aimants permanents [168]. Cette tige constitue la masse sismique du capteur qui va léviter passivement de manière stable grâce à l'ajout de quatre plaques de graphite diamagnétique. Cette configuration crée des ressorts magnétiques virtuels qui permettent de déterminer la force appliquée par l'intermédiaire de la mesure du déplacement de la masse sismique rigide en lévitation [169, 170]. Une bille de nitrure de silicium ( $\phi = 1$  mm), collée sur l'une des extrémités du capillaire, est mise en contact avec la surface lors des mesures. La figure 2.3.2 montre la procédure permettant d'évaluer la force d'adhésion :

- après une phase d'approche, le substrat est mis en contact avec la bille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous une force de compression imposée (1  $\mu\text{N}$  ou 10  $\mu\text{N}$  suivant le cas) ;
- après un temps d'application donné, le substrat retourne à sa position initiale, la force de compression est supprimée et la force de pull-off (correspondant à la force d'adhésion) est mesurée à la rupture du contact.

Ce système permet la mesure directe de la force d'adhésion sur un contact multi-aspérités avec la même résolution qu'un AFM. La force mesurée pour une bille de 1 mm peut ensuite être extrapolée, à l'aide d'un modèle JKR, pour les rayons de courbure et les charges appliquées en nanotribologie. Cette force d'adhésion obtenue par extrapolation est utilisée pour corriger les résultats tribologiques de manière à prendre en compte la composante adhésive lors du frottement (voir section 3.2) comme nous le verrons au chapitre 3.

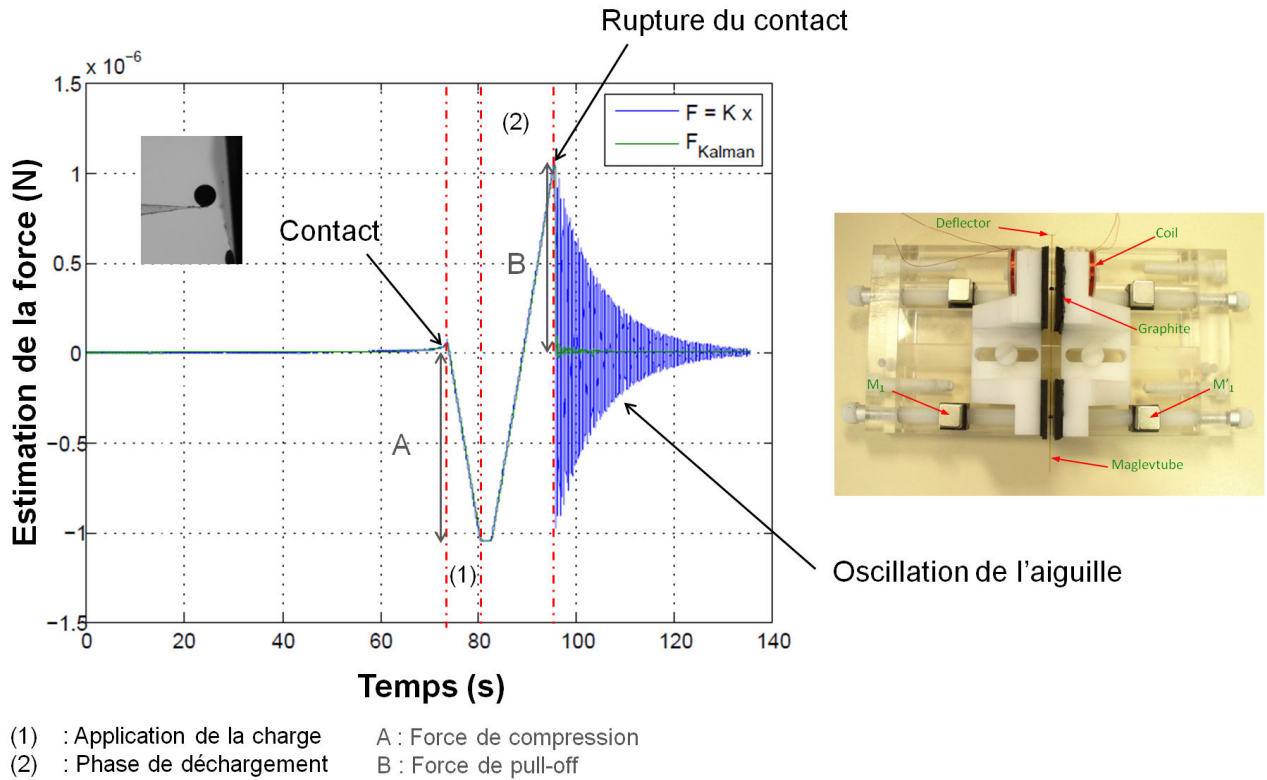


Figure 2.3.2 – Représentation d’une mesure de pull-off et du capteur de nanoforce

### 2.3.3 Mesure de la réactivité de la surface par sonde de Kelvin [8]

La réactivité des surfaces a été étudiée par sonde Kelvin. Cette technique permet de mesurer les modifications des propriétés physico-chimiques d’un échantillon de silicium avant et après sa fonctionnalisation par détermination de la différence de potentiel de contact (DPC). Celle-ci est un indicateur extrêmement sensible aux modifications d’état de surface de l’échantillon ; elle est affectée par la contamination (couches physisorbées), la présence d’oxydes ou de couches chimisorbées sur la surface. Dans notre cas, cette mesure est une quantité relative mesurée à partir d’une référence (0 V) correspondant à la valeur mesurée sur un wafer non revêtu nettoyé dans des bains de lessiviel, d’acétone puis d’éthanol. La réactivité de la surface est d’autant plus importante que la DPC est négative [8]. La méthode la plus répandue pour déterminer la DPC consiste à faire vibrer la sonde pour créer un condensateur à capacité variable et induire un courant dans le circuit (cf. figure 2.3.3) [171]. Les mesures sont réalisées à l’aide d’une sonde Kelvin PD1216P de 4,6 mm de diamètre, associée à un voltmètre 325 de Trek Inc. La sonde est en laiton revêtu d’une couche d’or (pureté > 99,7%) de 1,25  $\mu\text{m}$  sur une sous-couche d’adhérence en nickel de 10  $\mu\text{m}$ .



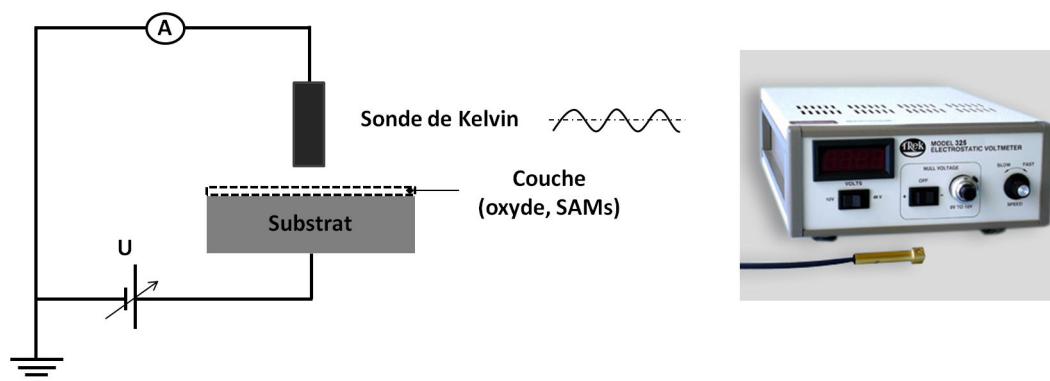


Figure 2.3.3 – Schéma de principe et montage de la sonde de Kelvin

## 2.4 Caractérisation structurale des monocouches par spectroscopie infra-rouge (IRTF)

Le taux de cristallinité des monocouches a été étudié par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour vérifier la qualité du greffage. Les spectres ont été mesurés en utilisant un spectromètre FT-IR Bruker Vertex 70 équipé d'un détecteur DTGS disponible à l'Institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté. De manière à améliorer la détection des films minces, nous avons utilisé un montage permettant une acquisition du spectre en incidence rasante (IRRAS). Tous les spectres ont été mesurés avec un angle d'incidence de  $70^\circ$  et le nombre de balayages a été fixé à 16 avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Cette méthode atteint ses limites pour des couches d'épaisseurs inférieures à 10 nm [172].

## 2.5 Nanotribomètre multi-aspérités environnemental

La caractérisation tribologique des monocouches a été réalisée à l'aide d'un nanotribomètre (bille/plan) de la société CSM Instruments (Suisse) (figure 2.5.1). Il permet de mesurer la force de frottement liée au glissement, en mode linéaire ou rotatif, d'une bille contre un substrat. La bille est montée sur un cantilever faisant office de capteur de forces normale et tangentielle. Celles-ci sont déterminées en mesurant la déflexion du bras élastique (faibles charges jusqu'à  $50\text{ }\mu\text{N}$ ) avec une résolution de  $1\text{ }\mu\text{N}$ . La force normale appliquée sur la bille lors de l'essai est asservie en boucle fermée. Le nanotribomètre est placé dans une boîte à gants permettant de réaliser des essais dans des conditions ambiantes ou sous atmosphère contrôlée (humidité, température, gaz). La température du substrat est régulée par un module Peltier et un thermocouple. Le logiciel du système permet la visualisation en temps réel du coefficient de frottement, de la température et de la profondeur d'enfoncement de la bille dans le substrat. Les billes utilisées pour les essais nanotribologiques sont en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) de diamètre 1,5 et 4 mm. Ce matériau a été choisi pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature obtenus par AFM dont les pointes de cantilever sont généralement fabriquées en nitrure de silicium.

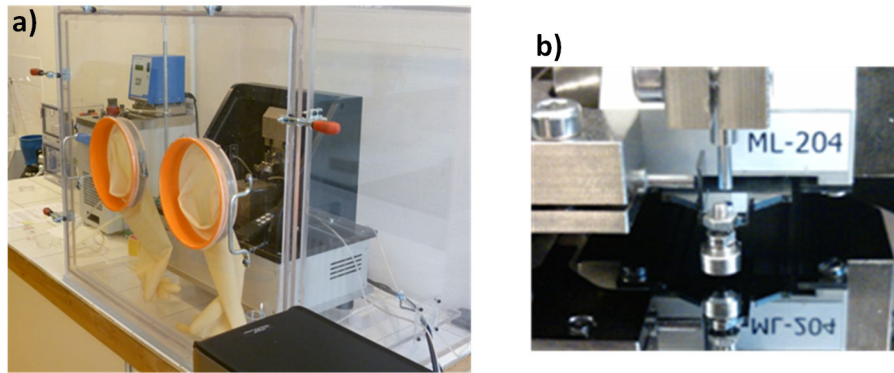


Figure 2.5.1 – Présentation du nanotribomètre CSM dans sa boîte à gants (a), système cantilever (b)

Les paramètres suivants sont ajustables :

- la vitesse de glissement varie de 0 à  $25 \text{ mm.s}^{-1}$ , pour une longueur de course de 10 à 500  $\mu\text{m}$  ;
- la vitesse de rotation varie de 1 à 100 t/min avec un rayon oscillant entre 30  $\mu\text{m}$  et 10 mm ;
- la charge normale peut varier de 50  $\mu\text{N}$  à 1 N, grâce à trois gammes de capteurs de forces de frottement (figure 2.5.1.b) : le capteur Low Load (LL) dont la charge normale appliquée peut varier de 100 à 1000  $\mu\text{N}$ , le capteur Middle Load (ML) dont la charge normale appliquée peut varier de 1 à 100 mN et le capteur High Load (HL) dont la charge normale appliquée peut varier de 100 à 1000 mN ;
- la température du substrat peut varier de  $-5$  à  $80^\circ\text{C}$  grâce à un module Peltier contrôlé par un thermocouple K, placé au centre du porte-substrat. Un second thermocouple K, également placé au centre du porte-substrat, permet de récupérer la valeur de la température de masse de l'échantillon sur le nanotribomètre au cours de chaque essai (cf. figure 2.5.2) ;
- l'atmosphère de travail dans la boîte à gants est maintenue constante durant l'essai par circulation d'air sec (1L/min) ou d'autres gaz (Azote, Air industriel). La teneur en humidité est imposée à l'aide d'une solution aqueuse saturée de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) thermostatée et mesurée avec un hygromètre. La courbe d'étalonnage donnant le taux d'humidité dans l'enceinte en fonction de la température du bain thermostaté est tracée en figure 2.5.3.

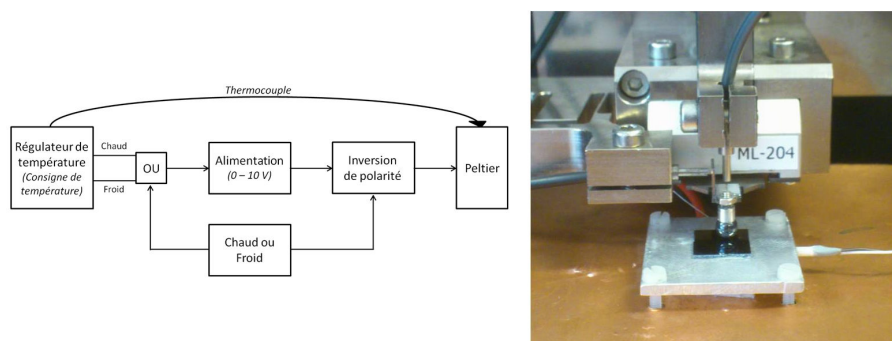


Figure 2.5.2 – Schéma de principe et montage du module Peltier

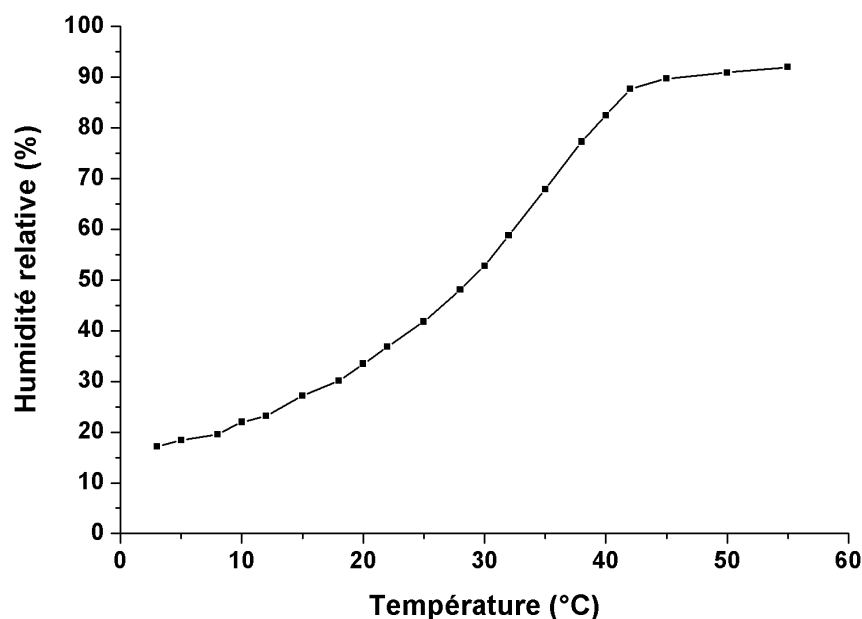


Figure 2.5.3 – Courbe d'étalonnage du taux d'humidité relative en fonction de la température du bain thermostaté pour une solution saline de  $\text{CaCl}_2$

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques et protocoles expérimentaux qui seront mis en œuvre dans les deux chapitres suivants. Ces derniers seront consacrés à l'étude du comportement nanotribologique de couches de SAMs greffées sur des surfaces de silicium polies ou microstructurées.

## Chapitre 3

# Comportement nanotribologique de SAMs greffées sur des wafers de silicium polis

Dans ce chapitre, nous allons étudier le comportement nanotribologique de monocouches d'alkyltrichlorosilane greffées sur des wafers de silicium polis ( $R_a \sim 0,3$  nm) en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle. Ces molécules ont été déposées par immersion en suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent (§ 2.1.2.1). Outre la longueur de la chaîne, les paramètres qui vont varier au cours de cette étude sont les paramètres tribologiques (charge normale, vitesse de glissement, distance totale de glissement) et les paramètres environnementaux (température de l'échantillon et taux d'humidité dans l'enceinte).

Dans ce chapitre, nous nous pencherons sur l'influence de l'orientation cristallographique des wafers de silicium, sur la qualité du greffage et sur le comportement nanotribologique associé. A notre connaissance, ce travail n'a jamais été réalisé auparavant. Nos essais seront réalisés sur des substrats d'orientation cristallographique (100), (111) et (110).

### 3.1 Caractérisation des SAMs

Lors du greffage d'une monocouche auto-assemblée sur un substrat, la cohésion de l'assemblage moléculaire est réalisée grâce aux interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyle. Ces interactions, qui sont fonction de la longueur de la chaîne [173], contrôlent le degré de densification de la monocouche et sont d'autant plus fortes que les chaînes des molécules greffées sont longues. Quand la longueur des chaînes augmente, les couches deviennent de plus en plus ordonnées car leur taux de cristallinité augmente. Les études tribologiques réalisées sur des monocouches d'alkyltrichlorosilane de différentes longueurs de chaîne montrent que les propriétés lubrifiantes et anti-usure de ces revêtements sont améliorées avec l'augmentation du nombre de carbone. Les monocouches d'octadécyltrichlorosilane (C18) montrent la plus faible force de frottement. En revanche, les analyses sur des chaînes présentant un nombre supérieur de carbone ( $> 25$ ) montrent une augmentation du désordre dans la monocouche qui engendre une augmentation de la dissipation par frottement [140, 158, 174, 175].

Bien que l'interaction entre le substrat et la monocouche implique un nombre limité de liaisons siloxane (Si-O-Si) [17], il a été observé que l'intensité de cette interaction ainsi que la

croissance du film sont toutes deux contrôlées par les propriétés du substrat (énergie de surface, orientation cristallographique). La caractérisation des dépôts est, donc, nécessaire pour vérifier la qualité du greffage.

Cette caractérisation des SAMs consiste, donc, à vérifier :

- la modification des propriétés physico-chimiques de la surface, (*i.e.*, la Différence de Potentiel de Contact DPC, la mouillabilité et la force d'adhésion engendrée par ces modifications) ;
- le taux de cristallinité des monocouches ;
- l'homogénéité, l'épaisseur et la densification du dépôt – *i.e.*, la fraction d'aire couverte par la monocouche.

### 3.1.1 La modification des propriétés physico-chimiques de la surface

Les propriétés de surface des échantillons de silicium après fonctionnalisation se caractérisent par une modification de leur différence de potentiel de contact (DPC) et de leur mouillabilité. En effet lorsqu'une couche (oxyde, film LB, SAM ...) est présente sur un échantillon, le potentiel de surface et l'aptitude au mouillage de la surface sont plus ou moins modifiés.

#### 3.1.1.1 Mesures par sonde Kelvin

La sonde Kelvin permet une mesure sans contact de la DPC des échantillons (voir chapitre 2). La surface est d'autant plus réactive que la DPC est négative.

La figure 3.1.1 présente les DPC sur des wafers de silicium (111) sous différentes conditions :

1. après nettoyage et traitement plasma  $O_2$  ;
2. 30 min après le traitement plasma  $O_2$  ;
3. après greffage par immersion d'une monocouche d'OTS.

Ces résultats sont comparés à un échantillon de silicium (111) de référence dont la DPC a été fixée arbitrairement à 0V. Cet échantillon a subi un traitement de nettoyage de 5 min aux ultrasons dans des bains de lessiviel (GP 17.40 SUP), d'acétone et d'éthanol. Il ressort, que le traitement plasma active fortement la surface du silicium, puisque la DPC est fortement négative (-0,4 V). On constate une perte de réactivité de surface au contact de l'air trente minutes après le traitement plasma. La DPC se rapproche de la référence. Après une immersion de 20 min dans une solution d'OTS, le potentiel de surface devient nettement positif (0,2 V), confirmant que la présence d'une monocouche diminue la réactivité de la surface. Ceci devrait avoir des conséquences sur l'énergie de surface des échantillons comme nous allons le montrer ci-dessous à l'aide d'essais de mouillabilité.

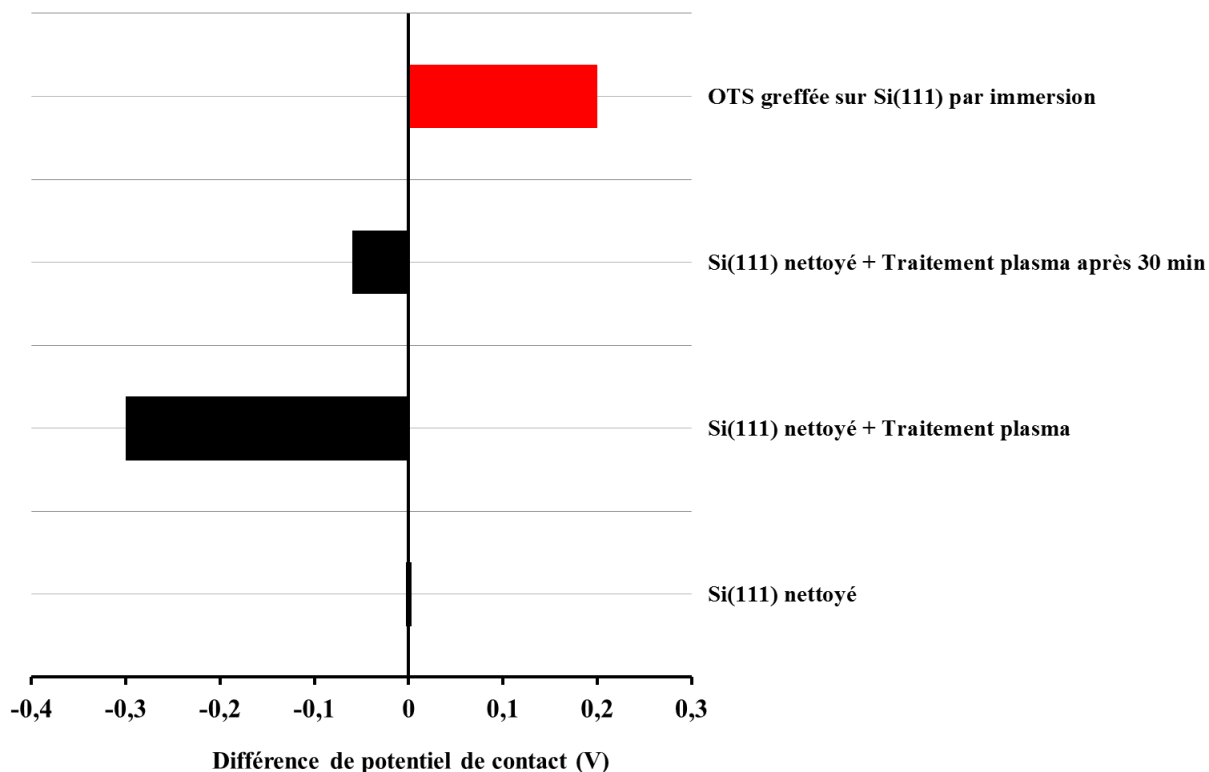


Figure 3.1.1 – Analyses d'échantillons de Si(111) revêtus ou non, à l'aide d'une sonde Kelvin

### 3.1.1.2 Mouillabilité des surfaces

Les propriétés de mouillage des films d'alkyltrichlorosilane sont déterminées sous condition ambiante ( $T = 22^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HR} = 35\%$ ) en mesurant l'angle de goutte après le dépôt de  $5\ \mu\text{L}$  d'eau déminéralisée sur la surface. Comme nous pouvons le voir sur les figures 3.1.2 et 3.1.3, les surfaces revêtues d'une monocouche deviennent hydrophobes ( $\theta > 90^{\circ}$ ), contrairement au wafer de référence qui est hydrophile. Cette hydrophobie est valable quelle que soit la longueur de la chaîne et l'orientation cristallographique du substrat (cf. tableau 3.1). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [99, 103, 176]. Comme l'augmentation de l'hydrophobicité est liée à une diminution de l'énergie de surface, ces résultats sont, donc, en bon accord du point de vue de la réactivité des surfaces, avec ceux obtenus avec la sonde Kelvin. Cependant, rien ne prouve que les couches soient correctement greffées et non simplement adsorbées sur la surface. Les informations confirmant le greffage ne peuvent être obtenues qu'en corrélant des analyses par spectrométrie infrarouge et des observations par AFM.

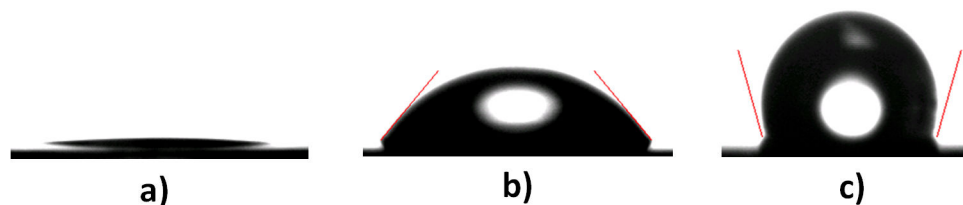


Figure 3.1.2 – Images d’une goutte déposée sur un wafer de silicium après traitement plasma  $O_2$  (a), sur un wafer de silicium revêtu d’une couche d’oxyde natif (b) et sur un wafer de silicium revêtu d’une monocouche C18 (c)

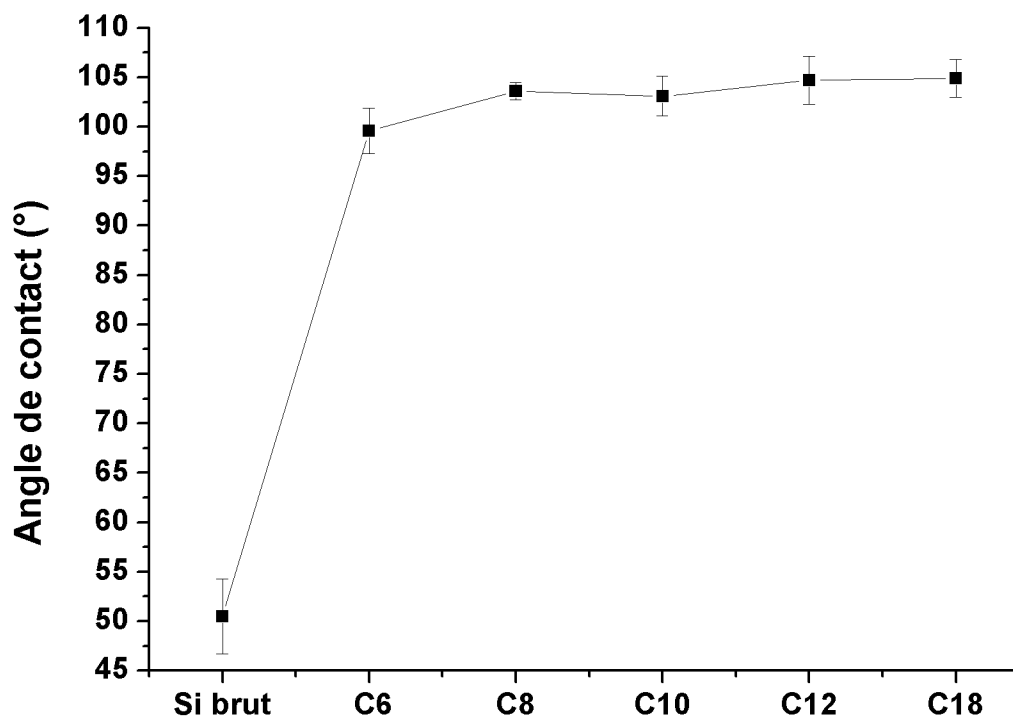


Figure 3.1.3 – Evolution de l’angle de goutte de l’eau en fonction de la longueur de la chaîne de la molécule d’alkyltrichlorosilane greffée sur un substrat de silicium ( $T_{immersion} = 20$  min)

	$\theta(^{\circ})$
n-Octadécyltrichlorosilane (C18)	$104,9 \pm 2$
n-Dodécyltrichlorosilane (C12)	$104,7 \pm 2,4$
n-Décyltrichlorosilane (C10)	$103,1 \pm 2$
n-Octyltrichlorosilane (C8)	$103,6 \pm 1$
n-Hexyltrichlorosilane (C6)	$100 \pm 2,3$

Tableau 3.1 – Angle de goutte de l'eau mesuré sur les SAMs ( $T_{immersion} = 20$  min)

### 3.1.2 Analyses par spectrométrie infrarouge des monocouches

Le taux de cristallinité des monocouches greffées sur les substrats de silicium est vérifié par spectroscopie IRRAS (InfraRed Reflexion-Adsorption Spectroscopy) à des fréquences comprises entre  $2750$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$ . Les deux pics,  $\nu_{asym}(CH_2)$  et  $\nu_{sym}(CH_2)$  (asymétrique et symétrique), caractéristiques des vibrations des groupements méthylène des SAMs composées respectivement de 6, 8, 10 et 18 carbones, sont clairement observés (cf. figure 3.1.4). La présence de ces pics confirme que les molécules sont bien greffées sur les substrats étudiés. Cependant, pour les chaînes les plus longues, c'est-à-dire les SAMs C18, les pics caractéristiques, observés à  $2920$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$ , sont décalés d'une valeur d'environ  $3\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la solution d'OTS utilisée pour le greffage ( $\nu_{asym}(CH_2) = 2923\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{sym}(CH_2) = 2853\text{ cm}^{-1}$ ). Selon Bennès *et al.* [177], ce décalage, entre la solution et la monocouche d'OTS, correspond à un arrangement semi-cristallin des chaînes alkyle traduisant le greffage d'une monocouche fortement ordonnée. Il est à noter que la valeur de ce décalage augmente avec la longueur de la chaîne de la monocouche indiquant une augmentation du taux de cristallinité des SAMs. Cependant, ces analyses ne nous renseignent pas sur l'homogénéité du dépôt, d'une part, et sur la qualité du greffage, d'autre part, ce qui nécessite une analyse AFM.

### 3.1.3 Analyses AFM des monocouches

L'homogénéité des monocouches a été étudiée à l'aide d'un microscope à force atomique en mode intermittent (Tapping mode). Les images en topographie et en phase de monocouches C6 et C18, déposées sur des wafers de silicium (100) et (111), sont représentées respectivement en figures 3.1.5 et 3.1.6. Elles montrent que l'homogénéité de la monocouche dépend à la fois (i) de la longueur de la chaîne (cf. figures 3.1.5.a et b et figures 3.1.6.a et b) et (ii) de l'orientation cristallographique du substrat (cf. figure 3.1.5.b et 3.1.6.b). En effet, la structure du film n'est pas continue mais apparaît comme une structure de type « mushroom » [150], plus homogène et plus compact pour la plus grande longueur de chaîne et pour le plan cristallographique le plus dense (cf. figure 3.1.6.b). Cependant, cette structure « mushroom » peut être considérée comme homogène à l'échelle du nanotribomètre, quelle que soit la longueur de la chaîne et l'orientation cristallographique du substrat, car l'aire de contact entre la bille et la surface testée est estimée entre  $40$  et  $500\text{ }\mu\text{m}^2$ . Cette structure a été décrite par Masuko *et al.* [139] qui ont montré que les SAMs se greffent d'abord sous forme d'îlots, puis croissent de façon latérale en fonction du temps d'immersion jusqu'à recouvrir la totalité du substrat. Plus le temps d'immersion de l'échantillon dans la solution est important meilleure sera l'homogénéité du dépôt [99, 130]. Il faut noter que ce temps d'immersion augmente avec la rugosité de la



surface [29]. En pratique, 20 min suffisent pour obtenir un dépôt homogène sur un wafer de silicium poli [139].

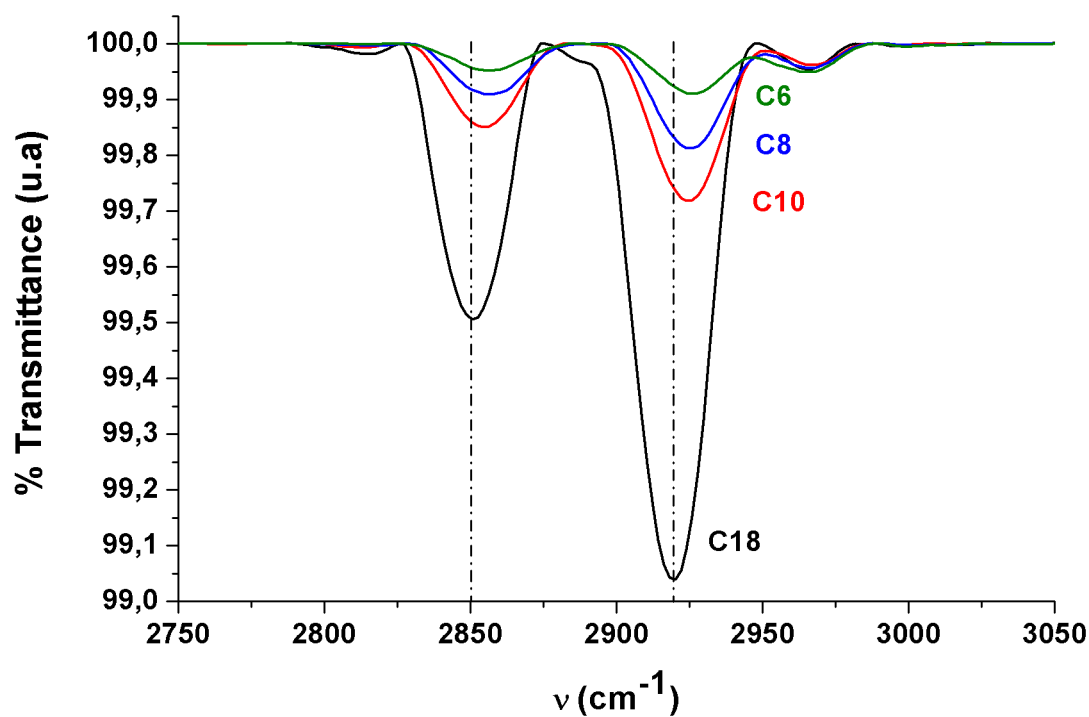


Figure 3.1.4 – Spectre IRRAS des films d'alkyltrichlorosilane de différentes longueurs de chaînes, déposés sur des wafers de silicium polis ( $T_{\text{immersion}} = 20$  min). Le nombre de carbone des molécules est indiqué sur la figure

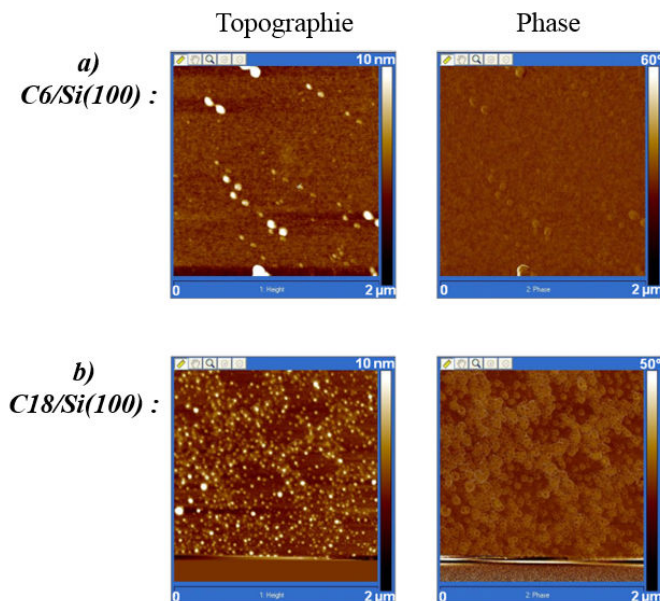


Figure 3.1.5 – Images AFM de SAMs, en topographie et en phase, observées en mode intermittent (a) C6/Si(100) (pleine échelle : 10 nm) et (b) C18/Si(100) (pleine échelle : 10 nm) ( $T_{immersion} = 20 \text{ min}$ )

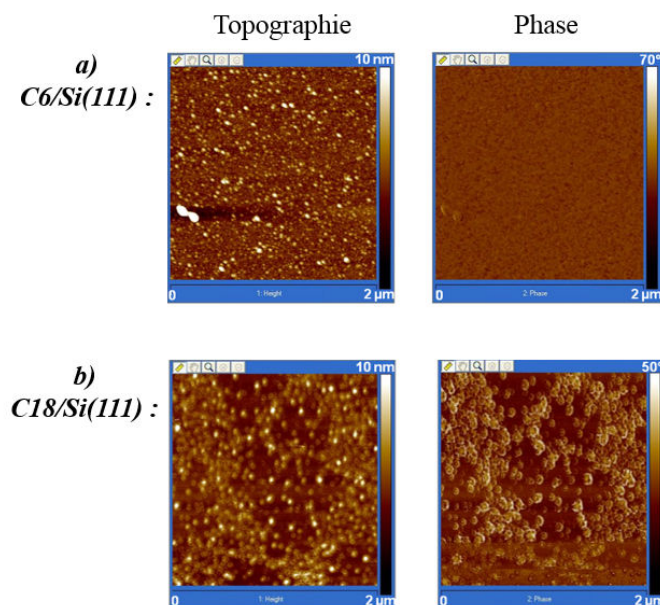


Figure 3.1.6 – Images AFM de SAMs, en topographie et en phase, observées en mode intermittent (a) C6/Si(111) (pleine échelle : 10 nm) et (b) C18/Si(111) (pleine échelle : 10 nm) ( $T_{immersion} = 20 \text{ min}$ )

### 3.2 Propriétés d'adhésion des monocouches

Lors des essais tribologiques, le coefficient de frottement est déterminé par le ratio entre la force tangentielle et la force normale appliquée. Cette dernière est, en réalité la somme de la charge appliquée et d'une éventuelle composante attractive due aux phénomènes d'adhésion et de capillarité. En nanotribologie, cette force d'adhésion peut être du même ordre de grandeur voire supérieure aux forces normales réellement appliquées. Cette composante adhésive doit donc, être systématiquement évaluée avant chaque essai de manière à la prendre en compte dans le coefficient de frottement ( $\mu = \frac{F_t}{F_n + F_a}$ ). Cette composante a été déterminée à l'aide de mesures de pull-off développées par l'équipe AS2M de l'Institut FEMTO-ST.

Les figures 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 montrent, les courbes pull-off réalisées avec une bille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 1 mm de diamètre sur des substrats de silicium revêtus d'une monocouche de C6 et C18 puis comparées à celle du substrat de silicium de référence dans une configuration sphère/plan. Elles indiquent que le greffage d'une monocouche sur un substrat de silicium permet de diminuer fortement la force d'adhésion par rapport au substrat de silicium non revêtu.

Pour une monocouche de C6, la force de pull-off est de l'ordre de 1  $\mu\text{N}$  quelle que soit la force de compression appliquée. Par contre, pour une monocouche de C18, cette force diminue lorsque la force de compression augmente : elle chute de 1,1 à 0,14  $\mu\text{N}$  lorsque la force de compression augmente de 1 à 10  $\mu\text{N}$  (cf. tableau 3.2). Ces différences sont probablement liées à l'homogénéité et à l'épaisseur du dépôt.

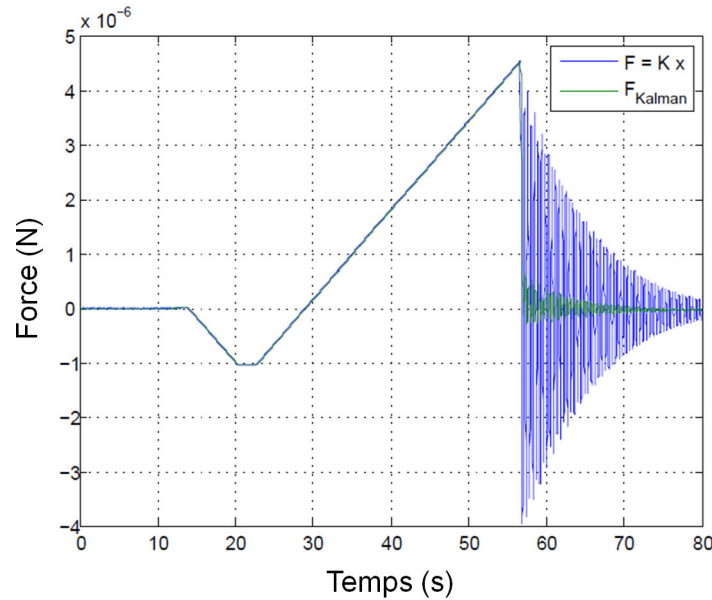


Figure 3.2.1 – Exemple d'une courbe pull-off ( $F_{\text{compression}} = 1 \mu\text{N}$ ) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1 \text{ mm}$ ) et un substrat de silicium poli et non revêtu

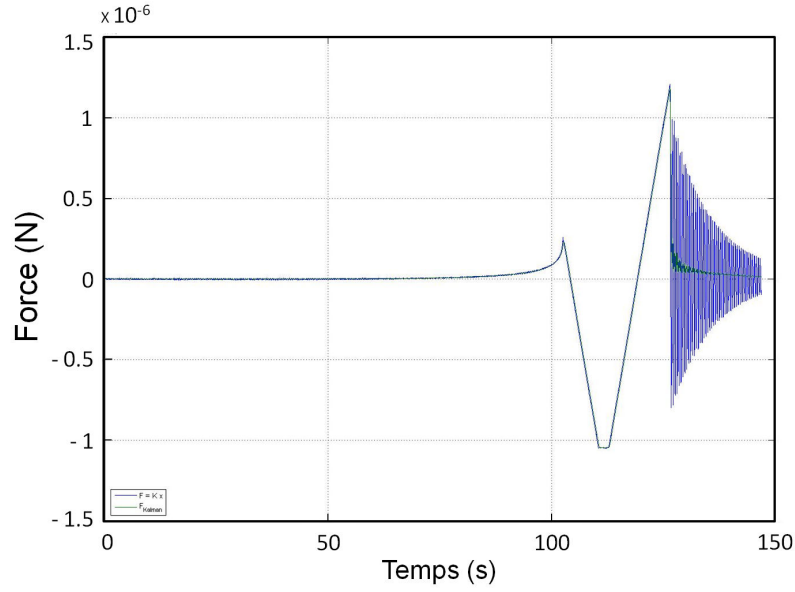


Figure 3.2.2 – Exemple d’une courbe pull-off ( $F_{compression} = 1 \mu N$ ) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1 \text{ mm}$ ) et un substrat de silicium poli et revêtu d’une monocouche de C6

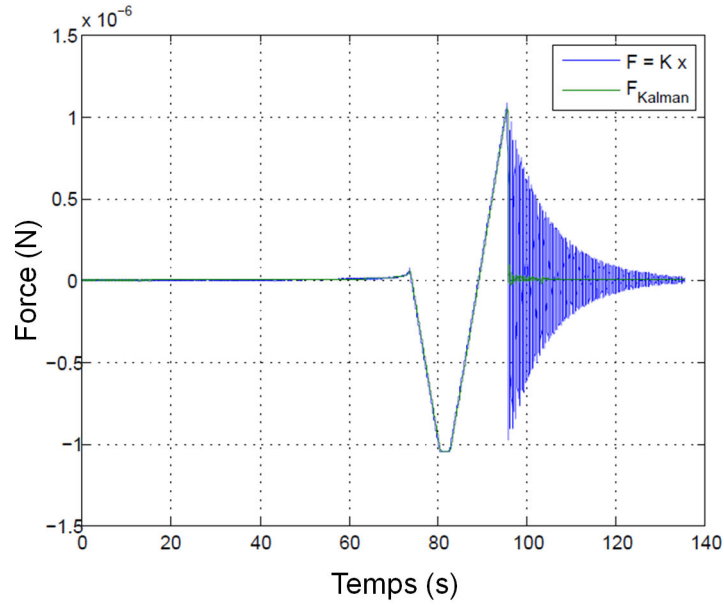


Figure 3.2.3 – Exemple d’une courbe pull-off ( $F_{compression} = 1 \mu N$ ) pour une sphère en nitrure de silicium ( $\Phi = 1 \text{ mm}$ ) et un substrat de silicium poli et revêtu d’une monocouche de C18

Surface	Taux d'humidité	Force appliquée (μN)	Force d'adhésion (μN)
Silicium non revêtu	45 %	1	4,5
Silicium / C6	45 %	1	1 ± 0,2
Silicium / C6	45 %	10	1,5 ± 0,4
Silicium / C18	45 %	1	1,1 ± 0,1
Silicium / C18	45 %	10	0,14 ± 0,02

Tableau 3.2 – Mesures de force de pull-off

Ces résultats sont en accord avec la diminution de réactivité des surfaces revêtues observée en mouillabilité et à l'aide de la sonde Kelvin dans les sections précédentes. Ils sont également identiques aux résultats obtenus par Guo *et al.* [73] concernant des mesures de pull-off de monocouches par AFM. Il est à noter que, par la suite, cette composante adhésive sera négligée dans le cas des substrats revêtus d'une monocouche, mais prise en compte pour des substrats non revêtus. La force d'adhésion à l'échelle du nanotribomètre sera extrapolée en suivant un modèle, JKR ou DMT, déterminé à partir du calcul du nombre sans dimension  $\beta$  décrit par Derjaguin [178]. Ce nombre est donné par l'équation suivante :

$$\beta = \frac{64}{3\pi} \left[ \frac{\gamma^2 R}{\pi K^2 s^3} \right] \quad (3.2.1)$$

Où  $R$  représente le rayon équivalent ( $\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$ ),  $K$  le module d'Young équivalent ( $\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$ ),  $\gamma$  la tension de surface de l'échantillon, et  $s$  la séparation à partir de laquelle l'attraction entre les surfaces est maximale [56]. Lorsque  $\beta$  est plus grand que l'unité, le modèle JKR est valide [56].

Si on calcule  $\beta$  pour notre modèle – *i.e.*, un contact entre une bille de nitrure de silicium de 1 mm de diamètre et un wafer de silicium non revêtu –  $\beta \gg 1$ . Les données utilisées sont les suivantes :  $\gamma = 72$  mN/m pour une surface recouverte d'un film d'eau,  $s \approx 0,3$  nm [179],  $K = 161,6$  GPa et  $R = 10^{-3}$  m. Les valeurs utilisées pour le silicium sont regroupées dans le tableau 2.1.

La force d'adhésion sera donc extrapolée en suivant un modèle JKR décrit sur l'abaque ci-dessous (cf. figure 3.2.4) en tenant compte du diamètre de la bille, ainsi que de la charge normale appliquée, à partir de mesures de pull-off.

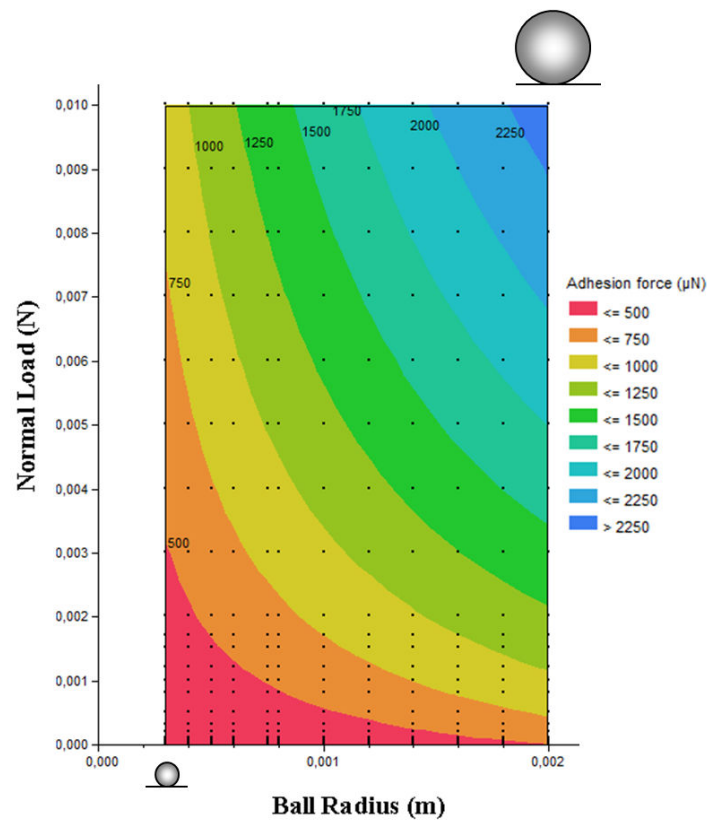


Figure 3.2.4 – Evolution de la force d'adhésion en fonction de la charge appliquée et du diamètre de la bille (modèle JKR)

### 3.3 Propriétés nanotribologiques des wafers de silicium polis

Avant d'étudier l'influence des revêtements SAMs greffés sur des wafers de silicium, il est intéressant de rappeler les principaux résultats tribologiques obtenus sur des wafers de silicium non revêtus (cf. figure 3.3.1 et [28]). Ces derniers montrent l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des wafers Si(100), Si(110) et Si(111) polis. Les essais nanotribologiques ont été réalisés à une vitesse de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , pour une charge normale de 70 mN sur une distance totale de glissement de 0,2 m. Les forces adhésives sont évaluées ( $\sim 3 \text{ mN}$ ) en prenant en considération les courbes de pull-off extrapolées à l'aide d'un modèle JKR (voir § 3.2).

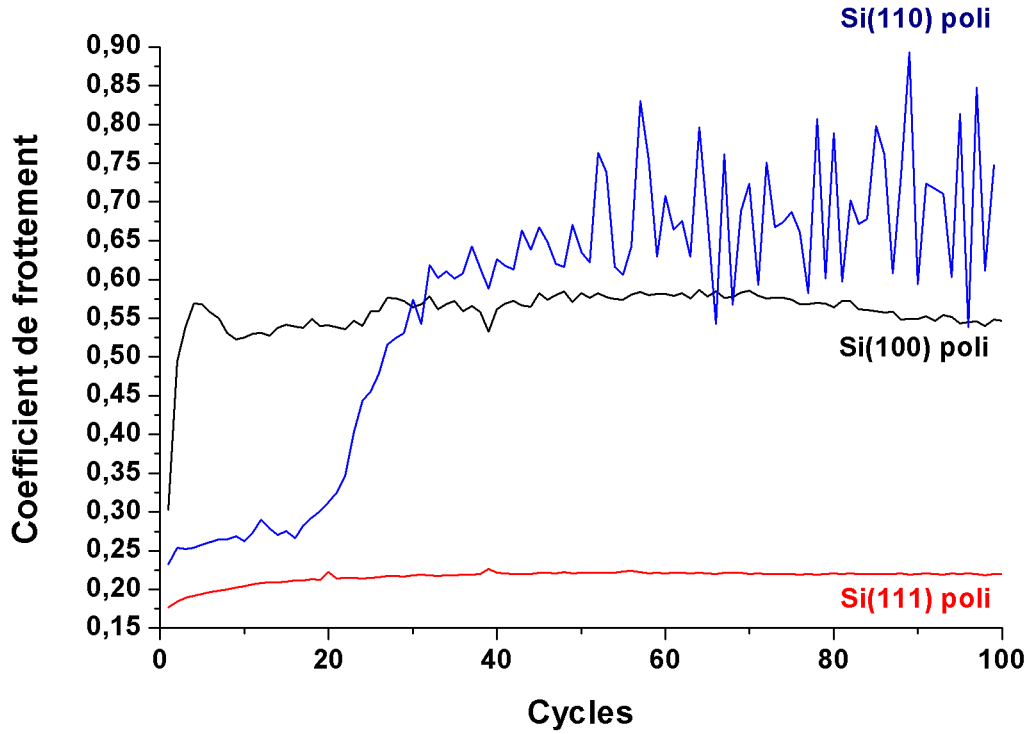


Figure 3.3.1 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'orientation cristallographique du silicium poli ( $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

Lorsque le wafer de silicium possède une faible rugosité (*i.e*  $R_a < 1 \text{ nm}$ ), une anisotropie en frottement et usure induite par la cristallographie est clairement observée. Le coefficient de frottement pour un wafer Si(100) poli augmente rapidement jusqu'au grippage ( $\mu \sim 0,55$ ) dès les premiers cycles. Le coefficient de frottement du Si(110) reste faible et stable ( $\mu \sim 0,2$ ) sur les 20 premiers cycles puis augmente jusqu'au grippage pour atteindre la valeur du coefficient de frottement du Si(100) poli. Le substrat de Si(111) montre un coefficient de frottement ( $\mu \sim 0,2$ ) et un taux d'usure nettement plus faibles que les substrats d'orientation (100) et (110). Aucun phénomène de grippage n'est d'ailleurs observé sur le Si(111) contrairement

aux autres orientations cristallographiques. Cette anisotropie tribologique peut s'expliquer en considérant à la fois les différences de propriétés mécaniques et d'énergie de surface entre les plans cristallographiques [30, 180, 181]. En tant que plan le plus dense, le Si(111) est connu pour posséder de meilleures propriétés mécaniques et une énergie de surface plus faible que Si(100) et Si(110) [30, 34, 180]. Ceci est à l'origine des meilleures propriétés tribologiques du Si(111), par rapport à Si(100) et Si(110).

Que devient cette anisotropie tribologique si les wafers de silicium sont recouverts d'une monocouche auto-assemblée ?

### 3.4 Propriétés nanotribologiques des wafers de silicium fonctionnalisés à partir d'alkyltrichlorosilane

Les essais tribologiques ont été effectués contre une bille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 4 mm de diamètre, en mode linéaire alternatif, à température ambiante (22 ° C), et sous des taux d'humidité contrôlés qui varient entre 0 et 90% [9]. La charge normale appliquée ( $F_N$ ) est comprise entre 10 et 130 mN et correspond à une pression hertzienne maximale comprise entre 0,15 et 0,48 GPa. L'aire de contact correspondante varie de 40 à 500  $\mu\text{m}^2$ . La vitesse de glissement ( $v$ ) est comprise entre 50  $\mu\text{m.s}^{-1}$  et 20  $\text{mm.s}^{-1}$  dans le but de modifier l'énergie dissipée lors du frottement. L'amplitude de la longueur de glissement est de 1 mm. La distance totale ( $d_t$ ) de chaque essai est de 0,2 m, ce qui correspond à un essai de 100 cycles. Aucune correction de la force d'adhésion n'est nécessaire, même pour les taux d'humidité relative les plus élevés.

#### 3.4.1 Influence de la charge normale et de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés tribologiques

L'influence de la charge normale et de la longueur de la chaîne alkyle sur les propriétés tribologiques des substrats de silicium a été étudiée. Les mesures ont été réalisées sur des wafers de silicium d'orientations cristallographiques (100) et (111) en appliquant des charges de 10, 70 et 130 mN, à une vitesse de glissement de 1  $\text{mm.s}^{-1}$ .

Les figures 3.4.1 et 3.4.2 montrent l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la longueur de la chaîne et de la charge normale, pour des wafers Si(100) et Si(111) polis. Lorsque la longueur de la chaîne possède plus de 8 carbones ( $C > 8$ ), un effet lubrifiant est clairement observé ( $\mu \sim 0,1$ ) et ce, quelle que soit l'orientation cristallographique des wafers de silicium et la charge appliquée. La zone de lubrification est représentée par la Zone B sur la figure 3.4.1. Une zone de grippage est observée pour les monocouches constituées des chaînes les plus courtes ( $C \leq 8$ ). Elle est représentée par la Zone A, sur la figure 3.4.1. Le coefficient de frottement moyen est très élevé ( $\mu \sim 0,5$ ) et présente un écart type important.



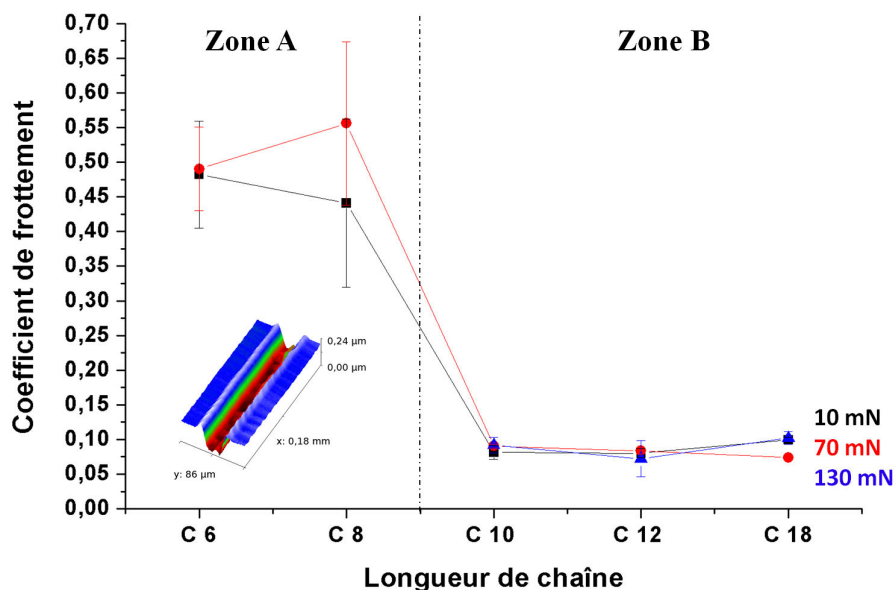


Figure 3.4.1 – Variations du coefficient de frottement en fonction de la longueur de la chaîne des monocouches greffées sur un substrat de  $\text{Si}(100)$  poli ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

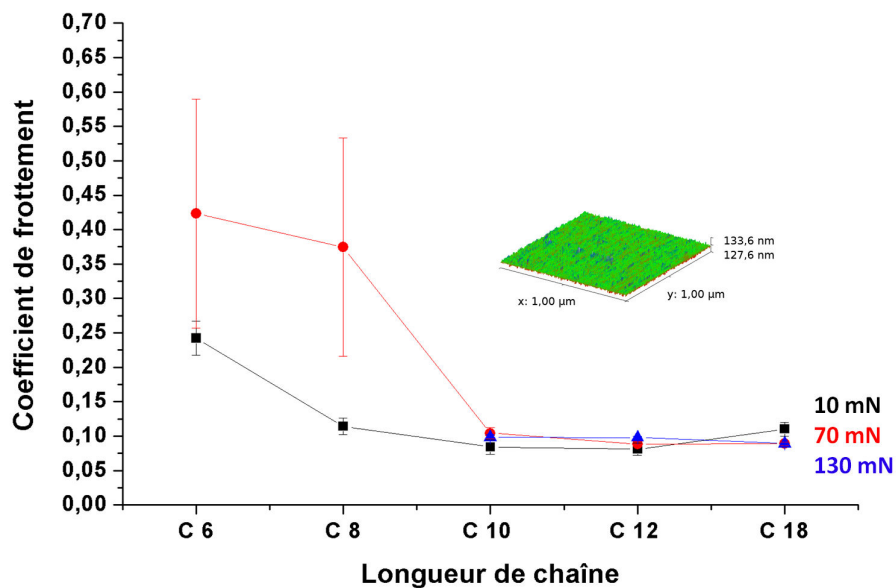


Figure 3.4.2 – Variations du coefficient de frottement en fonction de la longueur de la chaîne des monocouches greffées sur un substrat de  $\text{Si}(111)$  poli ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

Comme on peut le voir sur les images AFM (figures 3.1.5 et 3.1.6) et comme l'énonce de nombreux auteurs [25, 28, 99, 103], ce phénomène de grippage peut être dû à de nombreux facteurs tels que : (i) le temps d'immersion de l'échantillon dans la solution de monomère, (ii) la densité de la monocouche, (iii) la température de la solution et/ou (iv) l'orientation cristallographique du substrat. Analysons ces différentes possibilités :

- (i) le temps d'immersion et la rugosité des substrats sont tous deux constants, ils ne peuvent donc expliquer la différence observée dans les comportements tribologiques dans les Zones A et B ;
- (ii) Chandross *et al.* [182] ont montré que le seuil de grippage, pour les chaînes les plus courtes (C6 et C8), pouvait être dû à une monocouche moins dense, moins compacte et moins ordonnée qu'une monocouche de C18. De plus, ils ont démontré, par dynamique moléculaire, que la différence de comportement tribologique entre les Zones A et B est indépendante de la longueur de la chaîne. Ce comportement a été attribué à l'homogénéité de la monocouche, c'est-à-dire à son degré de densification ainsi qu'à la fraction du substrat couverte par la monocouche ;
- (iii) en 1997, Rye *et al.* [138] ont mentionné que l'homogénéité de la monocouche greffée pourrait être contrôlée par une température de greffage critique de la solution qui est fonction de la longueur de la chaîne. Ils ont démontré que la température critique de greffage est d'autant plus faible que la longueur de la chaîne est courte. Cette dernière devrait être inférieure à 0°C pour des SAMs en C6, ce qui pourrait expliquer la faible homogénéité de ce type de monocouches [138] ;
- (iv) nos essais ont montrés que le seuil de grippage dépend également de l'orientation cristallographique du substrat (cf. figures 3.4.1 et 3.4.2). Celui-ci augmente pour une orientation cristallographique (111). Pour cette dernière orientation, aucun grippage n'est observé même pour les chaînes les plus courtes et pour une charge normale faible (10 mN) (figure 3.4.2), contrairement au Si(100) (figure 3.4.1). Ceci est dû à leurs différences de propriétés mécaniques (tableau 1.4). A titre d'exemple, le seuil de grippage est de 15 mN pour une monocouche C6 et 30 mN pour une monocouche C8 sur Si(111) au lieu de 10 mN pour les mêmes monocouches sur Si(100). Le grippage semble donc dépendre du substrat et non de la longueur de la chaîne. Ainsi, pour les wafers polis et revêtus, le paramètre principal contrôlant l'apparition du grippage n'est, donc, pas la température de greffage et de ce fait l'homogénéité de la monocouche, comme l'énonçaient Rye *et al.* [138], mais bien l'orientation cristallographique du substrat (cf. figure 3.3.1 et [28]). Cependant, la densité du film est probablement un autre paramètre pouvant influencer l'apparition du grippage. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe 3.4.6.

Ces essais révèlent que l'anisotropie de frottement et d'usure due à l'orientation cristallographique, observée sur le silicium non revêtu (cf. paragraphe 3.3), est toujours présente lorsqu'une monocouche formée de chaînes courtes est greffée sur silicium. Ainsi, contrairement à ce qui a été observé par Sivebaek *et al.* [183], pour des molécules physisorbées qui peuvent sortir du contact sans endommager les surfaces, les chaînes greffées ne peuvent qu'être écrasées et arrachées de la surface sous l'effet de la pression de contact et du glissement provoquant des dégâts par grippage. Pour les SAMs, le choix de l'orientation cristallographique du substrat

apparaît donc primordial puisqu'il contrôle l'occurrence du grippage. Cependant, pour une distance de glissement relativement faible cette anisotropie disparaît lorsque la longueur de la chaîne est supérieure à 8 carbones. Il en résulte que le coefficient de frottement dans la zone de grippage semble dépendre de l'orientation cristallographique tandis que l'anisotropie tribologique induite par la cristallographie disparaît complètement pour les deux substrats dans la zone de lubrification.

Outre la pression de contact, la vitesse de glissement est également un paramètre qui a une influence importante sur le comportement tribologique dans le domaine de lubrification (Zone B).

### 3.4.2 Influence de la vitesse de glissement dans le domaine de lubrification

Afin d'étudier les mécanismes de dissipation d'énergie dans la zone de lubrification (Zone B), les tests nanotribologiques ont été réalisés à des vitesses comprises entre  $50 \mu\text{m.s}^{-1}$  et  $20 \text{mm.s}^{-1}$ . Rappelons que le comportement tribologique étant indépendant de la charge appliquée et de l'orientation cristallographique du substrat dans la Zone B, les tests ont donc été réalisés à une charge moyenne de 70 mN. La figure 3.4.3 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour des longueurs de chaînes supérieures à 8 carbones et déposées sur Si(100). Dans cette zone, deux comportements dissipatifs différents sont observés en fonction de la vitesse de glissement :

- un glissement de type frottement sec, lorsque la vitesse de glissement est supérieure à  $5 \text{mm.s}^{-1}$ . En tenant compte de l'écart type, le coefficient de frottement moyen est indépendant de la vitesse de glissement ;
- un comportement de type frottement visqueux, pour une vitesse de glissement inférieure à  $5 \text{mm.s}^{-1}$ . Le coefficient de frottement dépend de la valeur de la vitesse. Il augmente avec la vitesse de glissement [164].

On constate que ces comportements de glissement sont clairement indépendants de la longueur de la chaîne contrairement à ce qui est rapporté pour les molécules adsorbées/physisorbées [183]. Par conséquent, dans le domaine de lubrification le mécanisme dissipatif du frottement est probablement le même quelle que soit la longueur de la chaîne. Les mêmes variations sont également observées pour les chaînes les plus courtes ( $C \leq 8$ ), déposées sur un substrat Si(111) (cf. figure 3.4.4). Ceci confirme que le comportement tribologique n'est pas modifié par l'orientation cristallographique du substrat dans le domaine de lubrification. Cette transition du comportement tribologique a été étudiée par Casoli *et al.* [184], dans des tests macrotribologiques sur des brosses de PDMS avec une gamme de pressions de contact plus faibles, puis par Tamble *et al.* [72] avec des essais LFM/FFM, pour une gamme de vitesses plus faibles mais des pressions de contact plus importantes que celles mises en oeuvre dans la présente étude. Ce comportement a également été étudié pour d'autres types de molécules (monocouches de tensioactifs de dialkyl ammonium sur des substrats de mica) par Liu *et al.* [185]. Ces résultats confirment que les comportements dissipatifs peuvent se produire à des échelles différentes, du macroscopique jusqu'au nanoscopique. Cette transition liquide/solide au sein des monocouches pourrait s'expliquer de la façon suivante :

- selon de nombreux auteurs [72, 184, 186, 187], le mécanisme de dissipation à faibles vitesses serait lié à une réorientation possible des molécules greffées après le passage

- de la bille. Les monocouches pourraient être comprimées dans le contact, ce qui provoquerait des changements d'orientation moléculaire. Les molécules auraient le temps de se réorienter et de reprendre leur position initiale avant un nouveau passage de la bille. A plus faibles vitesses, la dissipation par frottement est proportionnelle à la vitesse de glissement car chaque molécule pourrait bouger individuellement par rapport aux autres. Ainsi, les molécules pourraient dissiper leur énergie de frottement de manière indépendante comme dans un milieu liquide (figure 3.4.5.a) ;
- au contraire, pour des vitesses de glissement plus élevées ( $v > 5 \text{ mm.s}^{-1}$ ), les molécules n'auraient pas le temps de reprendre leur position initiale et se déplaceraient dans un même mouvement d'ensemble [185], comme illustré en figure 3.4.5.b. La dissipation par frottement est indépendante de la vitesse de glissement parce que la structure de l'arrangement semi-cristallin des chaînes alkyles est fortement ordonnée, comme le présentent les spectres IR de la figure 3.1.4.b. Ceci conduit à une valeur critique du coefficient de frottement de 0,13. Ce comportement est proche de celui observé par Sivebaek *et al.* pour les interactions polymères sur polymères [188].

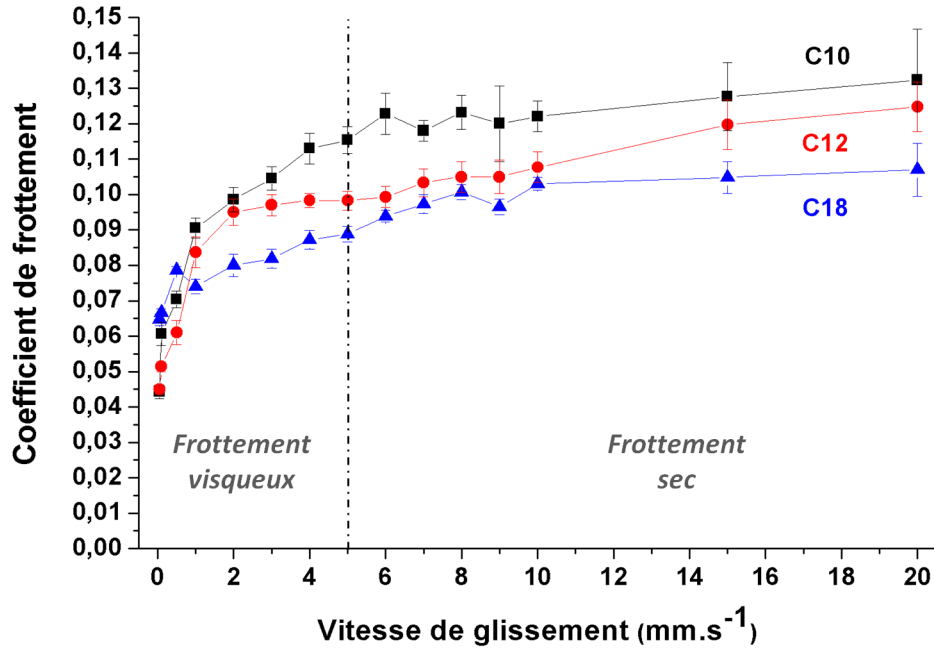


Figure 3.4.3 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour des monocouches greffées ( $C > 8$ ) sur un substrat de Si(100) poli ( $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

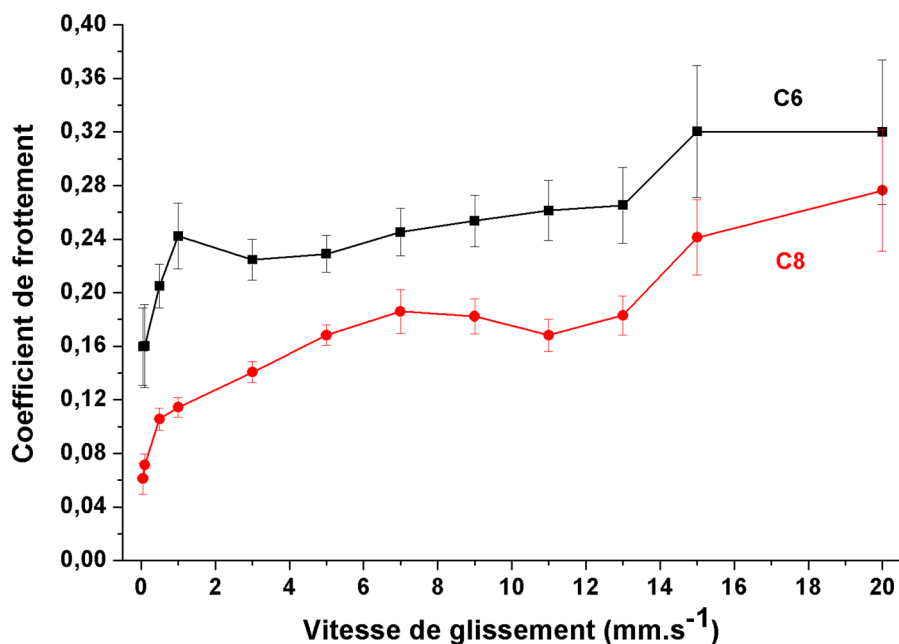


Figure 3.4.4 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement pour des monocouches greffées ( $C \leq 8$ ) sur un substrat de  $Si(111)$  poli ( $F_N = 10$  mN,  $d_t = 0,2$  m, bille :  $Si_3N_4$   $\phi$  4 mm)

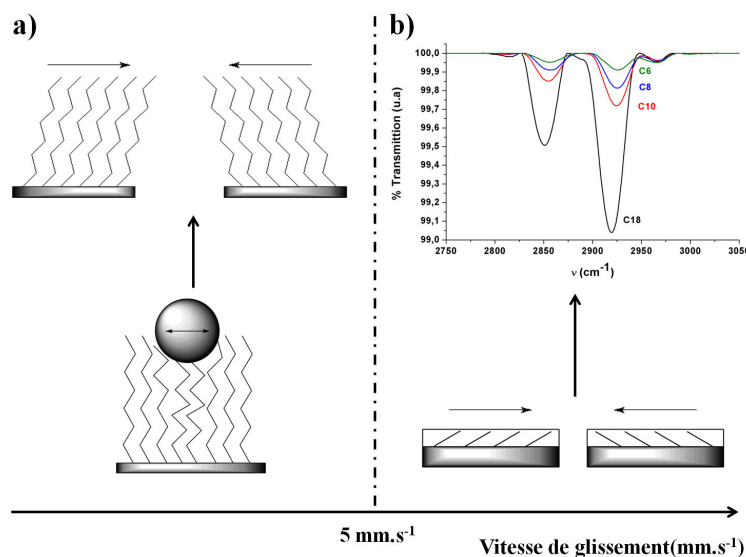


Figure 3.4.5 – Illustration des mécanismes possibles dans la zone B : à de faibles vitesses de glissement pour un comportement de type frottement visqueux (a) et à de fortes vitesses de glissement pour un comportement de type frottement sec (b)

Toutefois, en raison des vitesses de glissement élevées, cette différence de comportement peut également être attribuée à un changement de la structure des monocouches induit par une augmentation locale de température au niveau du contact, comme l'ont expliqué Ren *et al.* [161] et Sivebaeck *et al.* [188]. Afin de vérifier cette hypothèse, une analyse thermique locale est réalisée sur une monocouche de C18.

L'étude du comportement thermique des monocouches a été réalisée à l'Université de Toulon par microscopie thermique locale (SThM)  $\mu$ TA 2990 de TA Instruments. Ce système combine la visualisation à haute résolution, les méthodes de positionnement d'une microscopie à sonde locale et d'une méthode d'analyse thermique. La pointe standard de l'AFM est remplacée par une sonde thermique de type Wollaston (filament de 5  $\mu$ m de diamètre en platine (90%)-rhodium (10%) revêtu d'une gaine d'argent). Elle permet à la fois d'acquérir la température de surface de la zone de contact et d'agir comme un dispositif de chauffage très localisé. La position verticale de la sonde pendant le chauffage est suivie par le déplacement d'un laser centré sur la sonde (L-TMA, analyse thermomécanique localisée, ou détecteur de signal). La constante de raideur du ressort est de 10 N.m<sup>-1</sup> [53, 189]. La résolution spatiale du système est de 100 nm et sa sensibilité thermique est de 1°C. L'étalonnage de la température de la sonde est obtenu par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) (cf. figure 3.4.6), en se basant sur le point de fusion d'un polymère de référence. La sonde est placée à l'endroit choisi sur la surface, en utilisant le mode d'analyse thermique localisée (L-TA) du  $\mu$ TA, avec une force de 12 nA. La rampe de température est de 15°C.s<sup>-1</sup>.

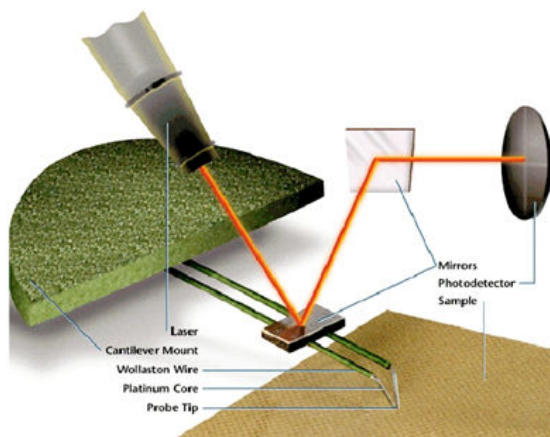


Figure 3.4.6 – Détails de la pointe de l'analyseur Micro-Thermal 2990 ( $\mu$ TA) [18]

La figure 3.4.7 montre le résultat typique d'une analyse thermique locale effectuée sur la monocouche d'OTS. La courbe décroissante correspond à la puissance thermique injectée à l'intérieur de l'échantillon (graphique  $\mu$ DTA). La courbe croissante correspond à la dilatation thermique de l'échantillon (graphique  $\mu$ TMA). Une dégradation de la monocouche est observée autour de 160° C (cercle en pointillés), lorsque la puissance thermique injectée atteint 12 mW. Toutefois, au cours de nos essais nanotribologiques, ce niveau de puissance thermique ne peut pas être atteint par frottement. En effet, la valeur maximale de la composante thermique de la puissance dissipée par frottement lors de nos essais (qui peut être estimée par la relation  $P_{th} = 0,98.\mu F_N v$ ; où  $\mu$  représente le coefficient de frottement,  $F_N$  la charge normale appliquée et  $v$  la vitesse de glissement) est cent fois plus faible (de l'ordre 150  $\mu$ W). Ceci ne suffit pas à provoquer des dégradations par échauffement à la monocouche. Par conséquent, ces analyses thermiques confirment que l'augmentation locale de la température induite par frottement n'est pas responsable de l'endommagement des SAMS en nanotribologie, même aux vitesses de glissement les plus élevées.

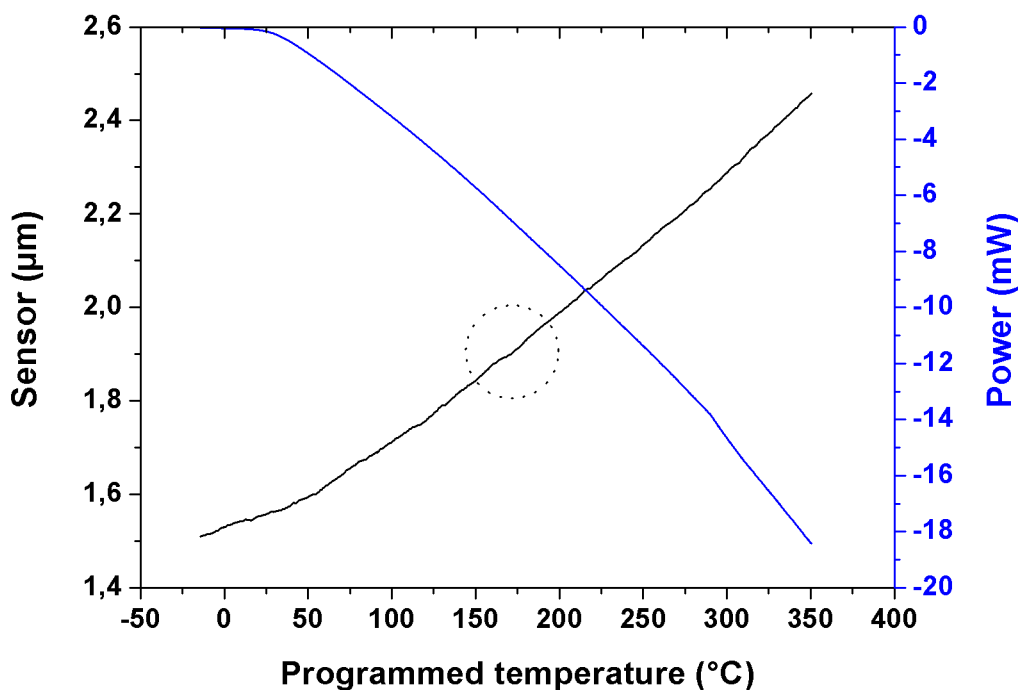


Figure 3.4.7 – Courbes de  $\mu$ DTA et  $\mu$ TMA obtenues pour une monocouche C18

### 3.4.3 Influence de la distance totale de glissement dans le domaine de lubrification

Nous avons constaté au cours des essais précédents (limités à des durées de 100 cycles), que quelle que soit l'orientation cristallographique du substrat de silicium, les films d'OTS présentaient un faible coefficient de frottement et une excellente résistance à l'usure dans le domaine de lubrification (Zone B). Nous allons présenter ci-après l'évolution du comportement tribologique de monocouches d'OTS pour des essais d'une plus longue durée (au-delà de 10 000 cycles). La figure 3.4.8 montre que sur les mille premiers cycles, aucune différence n'est constatée quelle que soit l'orientation cristallographique du substrat. Cette évolution est identique à celle observée sur de faibles distances de glissement (voir § 3.3).

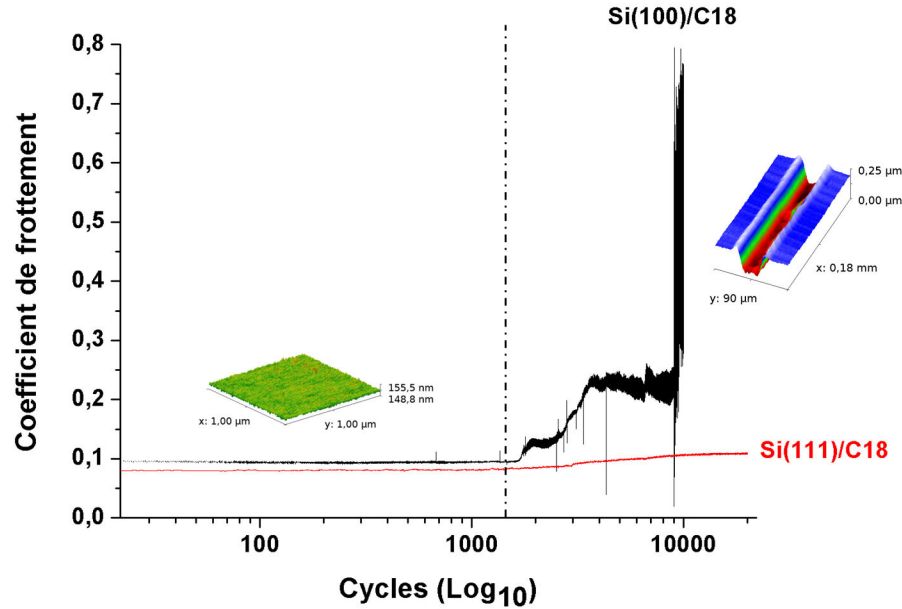


Figure 3.4.8 – Evolution du coefficient de frottement, en fonction de la distance de glissement et de l'orientation cristallographique du substrat de silicium poli, pour une monocouche de C18 ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ )

Cependant, l'influence de l'orientation cristallographique du substrat apparaît au-delà de 1500 cycles : le coefficient de frottement reste stable et faible ( $\mu \sim 0,07$ ) pour le substrat Si(111) tout au long des 20 000 cycles, alors qu'il augmente continuellement jusqu'au grippage pour un substrat Si(100). Pour ce dernier, le grippage est susceptible d'apparaître à n'importe quel moment au-delà des 1500 cycles ce qui le rend totalement incontrôlable (cf. figure 3.4.9). Ainsi sur de grandes distances de glissement, l'orientation cristallographique du substrat influence également le comportement tribologique des C18, même dans la zone de lubrification. En effet, l'usure du substrat Si(111) est très faible par rapport à celle du Si(100) et reste difficile à détecter, même par AFM.

L'apparition du grippage étant principalement due à la résistance à la fracture du substrat,



ce comportement peut être attribué aux meilleures propriétés mécaniques et physico-chimiques du Si(111), par rapport au Si(100). En effet, au cours du processus de greffage, la monocouche est chimisorbée sur la couche d'oxyde natif nanométrique (renforcée par le traitement plasma), qui recouvre le substrat de silicium. Comme le montre la figure 3.4.10 sur Si(111), chaque atome de surface de l'oxyde natif est lié à trois autres atomes de Si pour seulement deux atomes sur Si(100). De ce fait, la force nécessaire pour retirer un atome de la surface d'un plan (111) est plus importante que sur un plan (100) (Fig. 3.4.10). De plus, le nombre de sites actifs est également moins important pour le Si(100) que pour le Si(111). Comme mentionné pour le silicium brut par Gardos [180], Yoon *et al.* [77] et Stempflié *et al.* [28], le mécanisme d'endommagement pour chaque type de plan silicium est différent : le mécanisme le plus répandu pour Si(100) est un cisaillement induisant des microfissurations normales à la direction de glissement, alors que le Si(111) présente plutôt un arrachement de grains dû aux contraintes de tension avec peu de signes de fissuration. En outre, la figure 3.4.10 permet de mieux comprendre pourquoi la monocouche est plus homogène sur Si(111) que sur Si(100) (Figure 3.1.5 et 3.1.6).

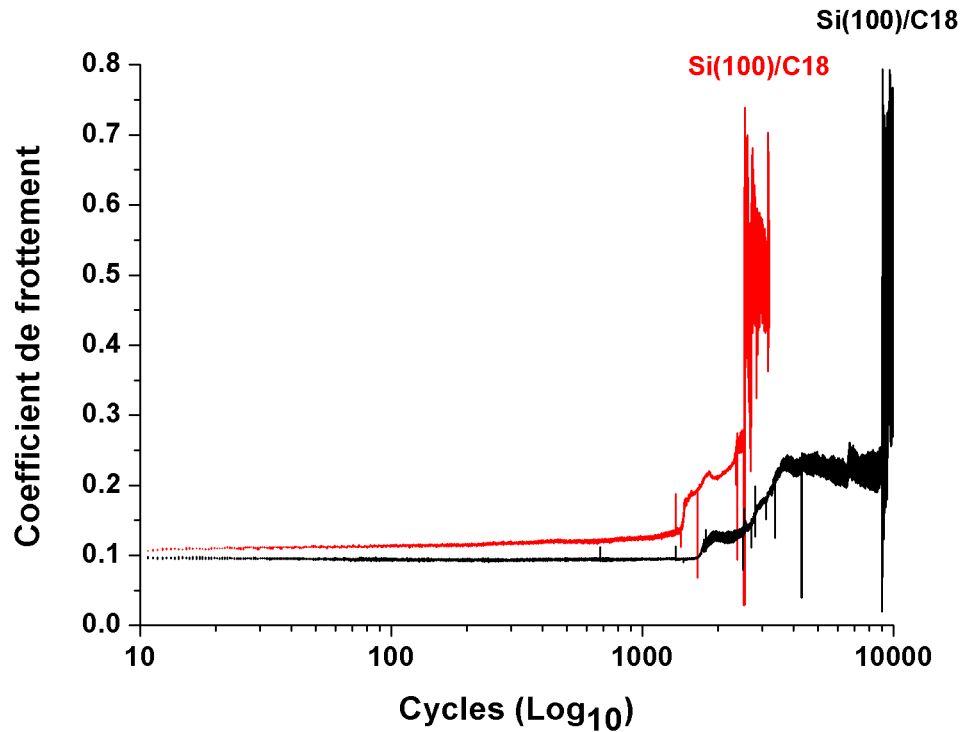


Figure 3.4.9 – Apparition du grippage sur un substrat de Si(100) poli et revêtu d'une monocouche C18 en fonction de la distance de glissement ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

Afin de vérifier que l'apparition du grippage est bien contrôlée par la résistance à la fracture du substrat, elle même fonction de l'orientation cristallographique, des monocouches C18 ont été greffées sur : (i) un wafer poli d'orientation (110) ( $R_a = 0,266 \text{ nm}$ ) et (ii) un wafer Si(100)

recouvert d'une couche amorphe d'oxyde thermique<sup>1</sup> d'épaisseur 1,2  $\mu\text{m}$ . Ces résultats sont résumés sur la figure 3.4.11.

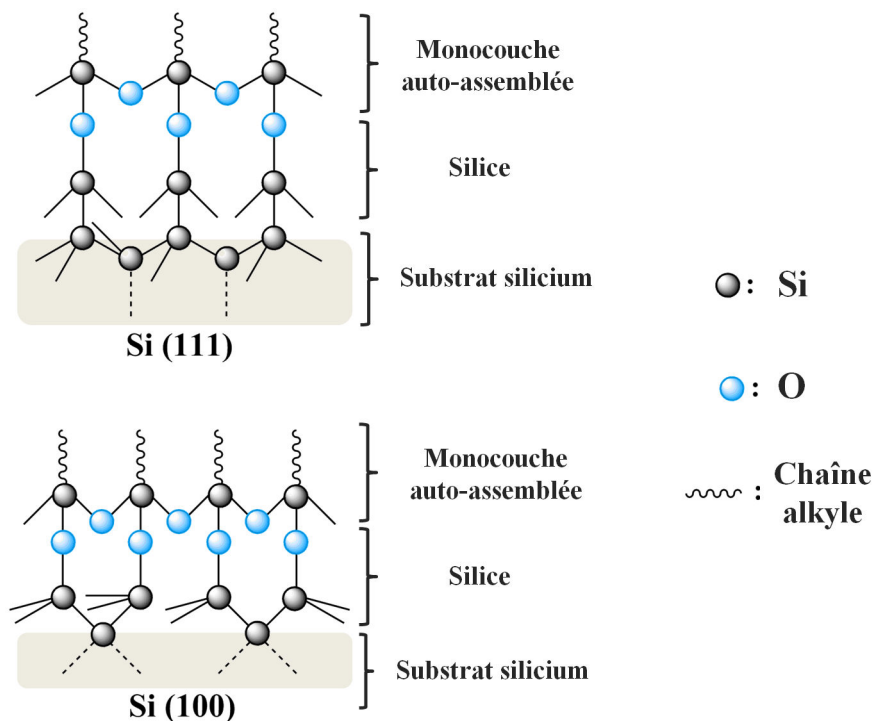


Figure 3.4.10 – Schéma de l'arrangement des atomes sur une surface de silicium (100) et (111)

Le comportement nanotribologique de l'OTS sur Si(110) est similaire à celui observé sur Si(111). Le coefficient de frottement reste faible et stable tout au long de l'essai ( $\mu \sim 0,06$ ). Aucun grippage n'est observé même au bout de 10 000 cycles de frottement. Ce résultat n'est pas surprenant car les propriétés mécaniques et le mécanisme de fracture du Si(110) sont plus proches de ceux du Si(111) que de ceux du Si(100) (tableau 1.4, chapitre 1 [30, 33, 34]).

La présence d'une épaisse couche d'oxyde sur le Si(100) évite l'apparition du grippage, contrairement à ce qui est observé pour le Si(100) recouvert de sa couche d'oxyde natif. L'influence de l'orientation cristallographique du substrat disparaît en présence d'une couche d'oxyde suffisamment épaisse. Ceci peut s'expliquer en considérant la position de la contrainte maximale de cisaillement, responsable de l'endommagement du Si(100), qui se situe au sein de la couche d'oxyde et non plus dans le substrat (cf. figure 3.4.12).

Ces différents essais révèlent que l'apparition du grippage est contrôlée par la rigidité des liaisons Si-Si du substrat plutôt que par celle des liaisons Si-O-Si reliant la chaîne alkyle à l'oxyde natif. En conséquence, l'orientation cristallographique et l'épaisseur de la couche d'oxyde ont toutes deux une grande importance pour le greffage des monocouches nécessitant des propriétés tribologiques.

1. Pour cette étude, la couche d'oxyde est réalisée par une oxydation dite « sèche » (dry oxidation) en présence de dioxygène ( $\text{O}_2$ ). Elle croît à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la surface de l'échantillon.

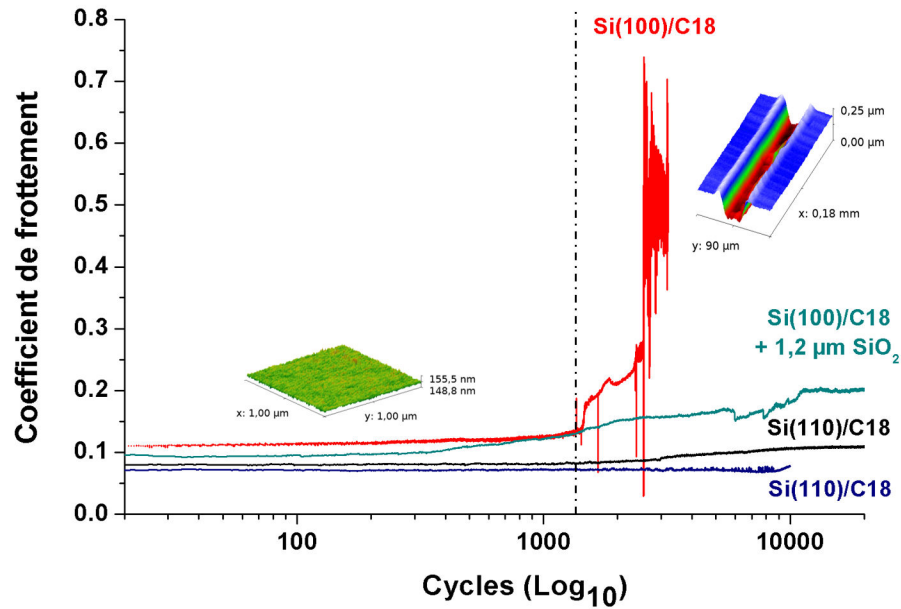


Figure 3.4.11 – Influence du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement pour une monocouche C18 greffée sur un substrat de Si(110) poli et un substrat de Si(100) revêtu d'un oxyde thermique ( $e = 1,2 \mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

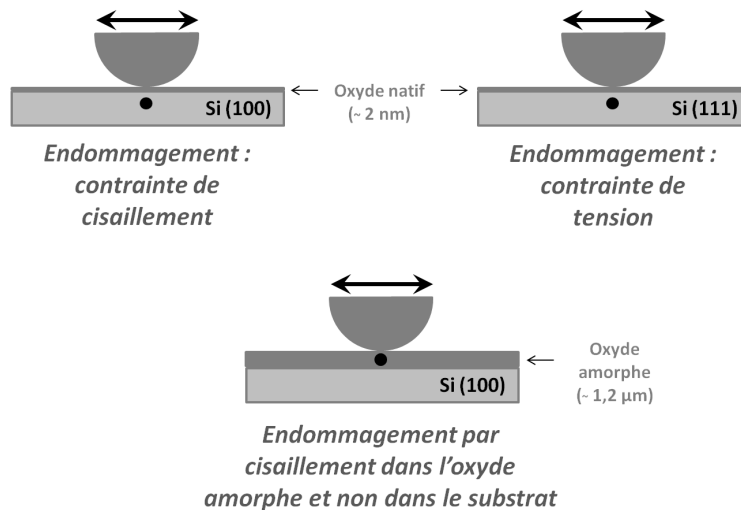


Figure 3.4.12 – Représentation des mécanismes d'endommagement dans le wafer de silicium

#### 3.4.4 Influence du taux d'humidité relative dans le domaine de lubrification

La présence de ponts capillaires entre les surfaces antagonistes conduit généralement à une augmentation de la composante adhésive du frottement. Afin d'analyser l'influence du taux d'humidité relative (HR) sur le frottement, nous avons conduit une série d'essais sous différentes valeurs de HR. La figure 3.4.13 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité relative pour des wafers Si(100) et Si(111) polis non revêtus et après le greffage d'une monocouche C18. Afin d'éviter l'apparition de grippage sur le Si(100), la distance de glissement est limitée à 100 cycles. La charge normale est fixée à 70 mN pour une vitesse de glissement de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ .

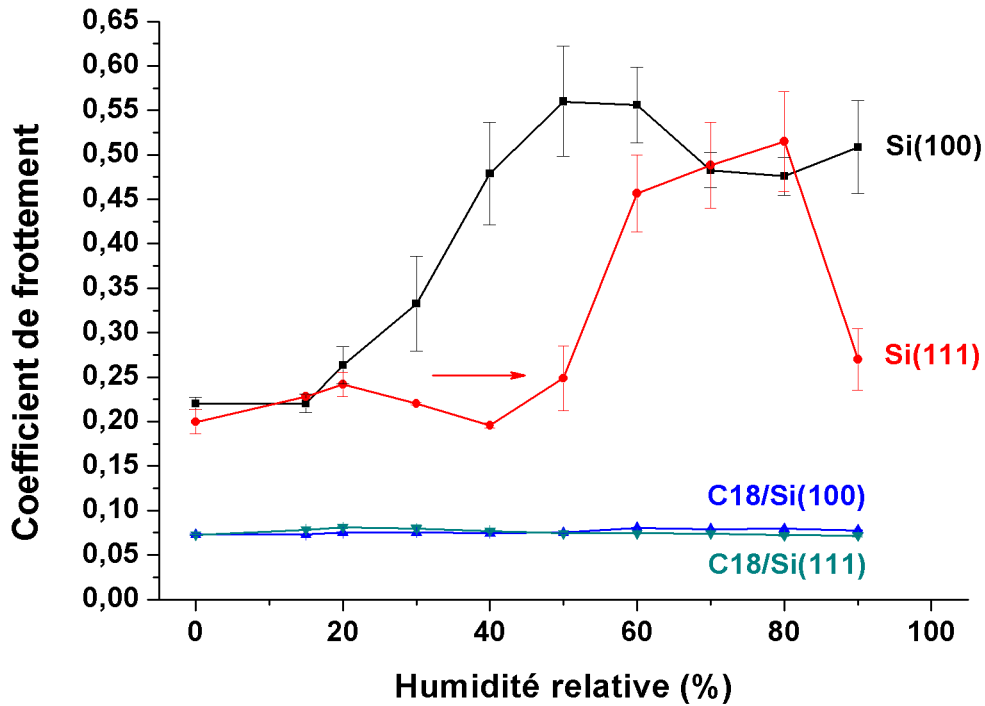


Figure 3.4.13 – Variation du coefficient de frottement en fonction du taux d'humidité relative pour des wafers de Si(100) et Si(111) polis non revêtus et après le greffage d'une monocouche C18 ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

Le comportement tribologique des monocouches est identique quels que soient l'orientation cristallographique du substrat et le taux d'humidité relative. Selon Flater *et al.* [27], cette stabilité en fonction du taux d'humidité relative est liée aux propriétés hydrophobes de la monocouche C18 qui conduit à une réduction de la composante adhésive en diminuant les forces de capillarité entre la couche et la bille. Cette hypothèse est validée par nos mesures de sonde Kelvin, de mouillabilité et de pull-off qui montrent que la force d'adhésion est réduite lorsque la surface devient hydrophobe (cf. tableaux 3.1 et 3.2).

En revanche, lorsque les mêmes essais sont réalisés sur des wafers non revêtus (figure

3.4.13), une sensibilité à l'environnement induite par l'orientation cristallographique est observée après correction de la composante adhésive (voir § 3.2). Cette sensibilité peut être attribuée à l'adsorption d'eau sur la surface hydrophile de silicium comme l'ont mentionné Scherge *et al.* [76] et Liu *et al.* [117]. Le Si(111) présente un seuil de grippage plus élevé que le Si(100) (HR = 60% pour le Si(111) et HR = 40% pour le Si(100)). En remarquant que le rapport entre ces seuils de grippage (environ de 1,5) est comparable à celui entre leurs énergies de surface (cf. équation 3.4.1), l'influence du taux d'humidité sur le comportement tribologique peut être attribuée à leur différence d'énergie de surface [28, 30].

$$\frac{\gamma_{Si(100)}}{\gamma_{Si(111)}} = 1,7 \quad (3.4.1)$$

### 3.4.5 Influence de la température du substrat sur le comportement tribologique de l'OTS

De nombreux auteurs [133, 149, 152] ont constaté que les monocouches greffées sont particulièrement sensibles aux variations de température. Nous avons constaté, au cours des essais précédents (voir § 3.4.2) que la température induite par le frottement est négligeable. Nous examinerons l'effet de la température du substrat sur le comportement tribologique de nos films à l'aide d'un module Peltier (voir § 2.5, chapitre 2). Les essais ont été réalisés entre 0 et 80°C pour une monocouche d'OTS déposée sur des substrats Si(100) et Si(111). Le taux d'humidité relative est fixé à 35%. La vitesse, la distance de glissement et la charge normale sont respectivement de 1 mm.s<sup>-1</sup>, 0,2 m (soit 100 cycles) et 70 mN. La figure 3.4.14 montre que le coefficient de frottement diminue avec la température quelle que soit l'orientation cristallographique des substrats.

De manière à vérifier si ce comportement est réversible, une série d'essais utilisant une rampe de température a été réalisée. Le comportement au frottement est caractérisé sur 50 cycles (soit environ 0,1 m) et la modification de la température s'effectue sur 10 cycles. La montée et la descente en température s'effectuent par pas de 10°C sans changer de position sur l'échantillon entre chaque température.

La figure 3.4.15 montre que le coefficient de frottement diminue lorsque la température du substrat augmente et ce, de manière parfaitement réversible. La monocouche d'OTS n'a pas été endommagée même après 1000 cycles de sollicitation.

De manière à comprendre les mécanismes mis en jeu au sein des monocouches, des simulations numériques utilisant des automates cellulaires mobiles (*i.e.*, éléments discrets) ont été réalisées au sein du laboratoire. Elles montrent que la diminution du coefficient de frottement due à une augmentation de température est équivalente à une diminution de la raideur de la monocouche de 1 à 0,5 GPa confirmant l'augmentation d'entropie dans la monocouche (cf. figure 3.4.16) [190]. Cette variation étant réversible, la température du substrat peut être utilisée pour contrôler le comportement tribologique à l'échelle de la monocouche.

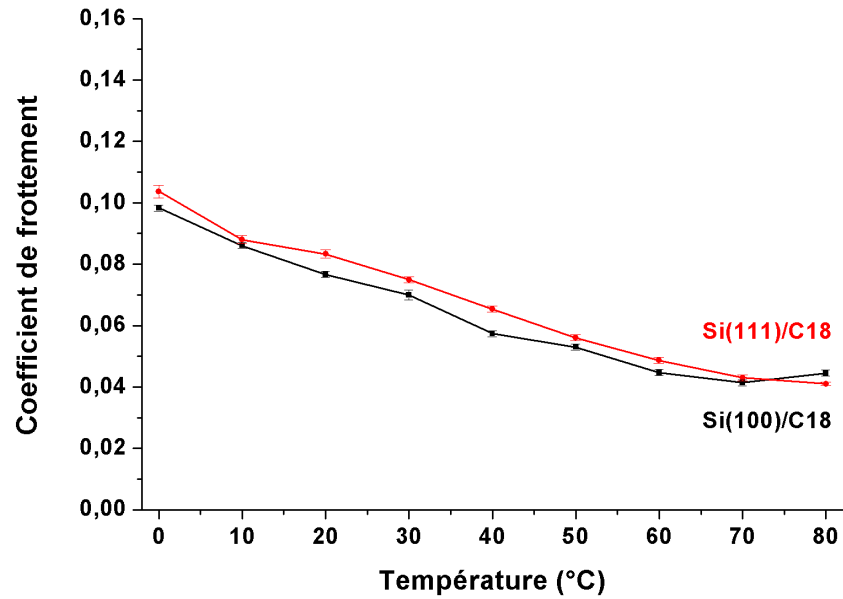


Figure 3.4.14 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat de monocouches C18 greffées sur Si(100) et Si(111) polis ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

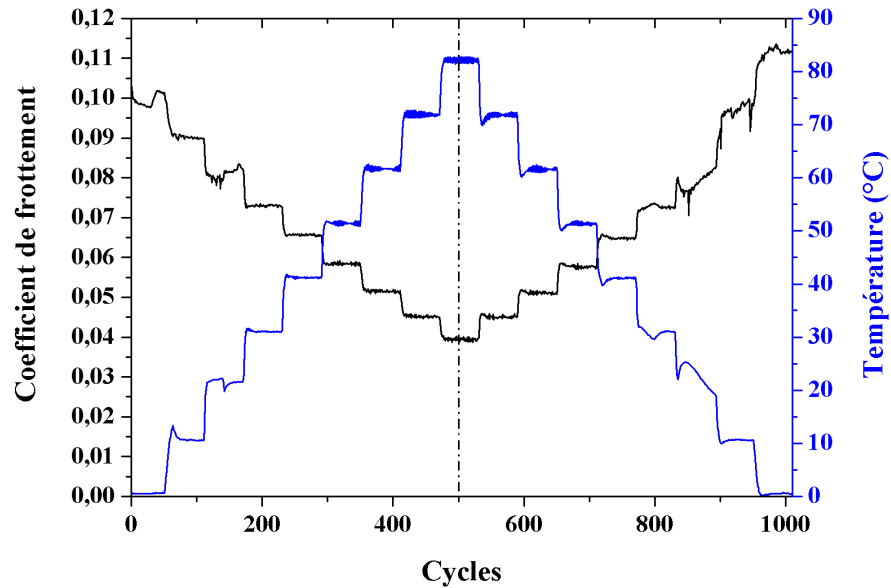


Figure 3.4.15 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat d'une monocouche C18 greffée sur Si(111) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d_t = 2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)

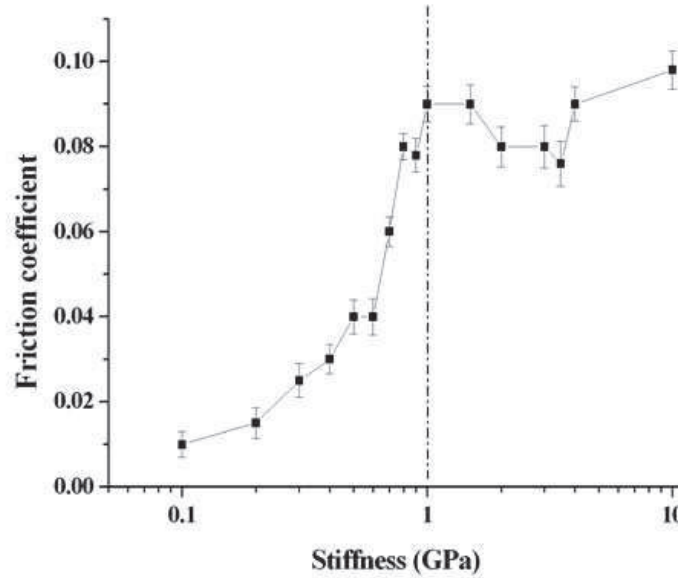


Figure 3.4.16 – Evolution du coefficient de frottement numérique en fonction de la raideur de la monocouche d'OTS

La figure 3.4.17 montre l'évolution du coefficient de frottement d'une monocouche d'OTS au-delà de 10 000 cycles en fonction de la température du substrat, dans les mêmes conditions environnementales. Jusqu'à 40°C, le coefficient de frottement reste stable et faible au cours du temps. Aucune usure du substrat ni dégradation de la monocouche ne sont observées après l'essai. A partir de 60°C, le coefficient de frottement fini par augmenter ce qui laisse présager une dégradation de la monocouche. Cependant, il est à noter qu'au-delà de 60°C, le Si(111) ne subit aucune dégradation quelle que soit sa température (cf. tableau 1.4 du chapitre 1). Au contraire, le Si(100) est endommagé par grippage dès 20°C comme le montre l'image topographique sur la figure 3.4.17.

Des simulations par automates cellulaires mobiles ont été réalisées pour modéliser l'endommagement de la monocouche et du substrat en fonction de la température. Ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (cf. figure 3.4.18.a et b). L'effet de la température est modélisé par un changement de raideur de la monocouche. L'orientation cristallographique est prise en compte en modifiant d'une part les propriétés mécaniques du substrat et, d'autre part, les énergies de surfaces (cf. tableau 1.4 du chapitre 1) via les interactions entre les automates silicium et OTS. La figure 3.4.18.b montre un comportement en simulation identique à celui observé expérimentalement (figure 3.4.18.a), et permet de mettre en évidence que :

- le coefficient de frottement reste stable et faible ( $\mu < 0,1$ , fonction de la température) tant que la monocouche ne se dégrade pas ;
- l'augmentation du coefficient de frottement jusqu' à 0,15 est due à la seule dégradation de la monocouche, suivie d'une brusque augmentation du coefficient de frottement (au-

delà de 0,3) clairement liée à la dégradation du substrat. Cette dernière n'est observée que pour le Si(100). Même en simulation, le Si(111) ne s'endommage pas après la dégradation de la monocouche du fait de ces meilleures propriétés mécaniques.

De cette étude, il ressort que la température et l'orientation cristallographique du substrat sont les paramètres clés du comportement tribologique des monocouches. Le Si(111) apparaît comme le meilleur choix pour le greffage.

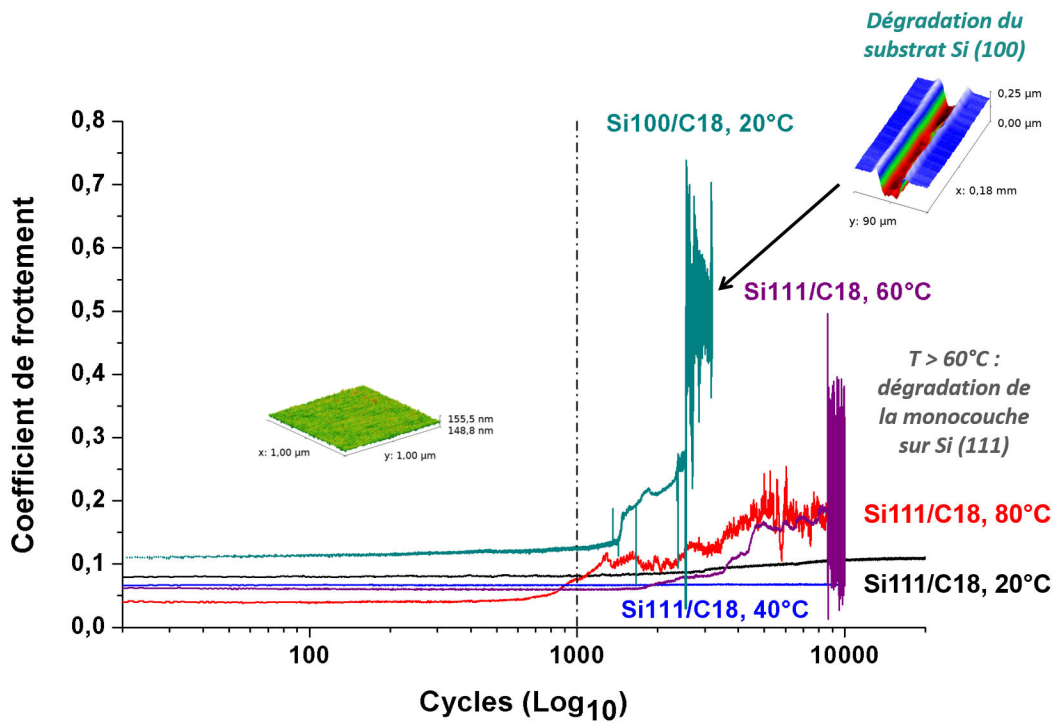


Figure 3.4.17 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement d'une monocouche C18 déposée sur Si(111) poli. Les essais ont été réalisés à quatre températures différentes ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)



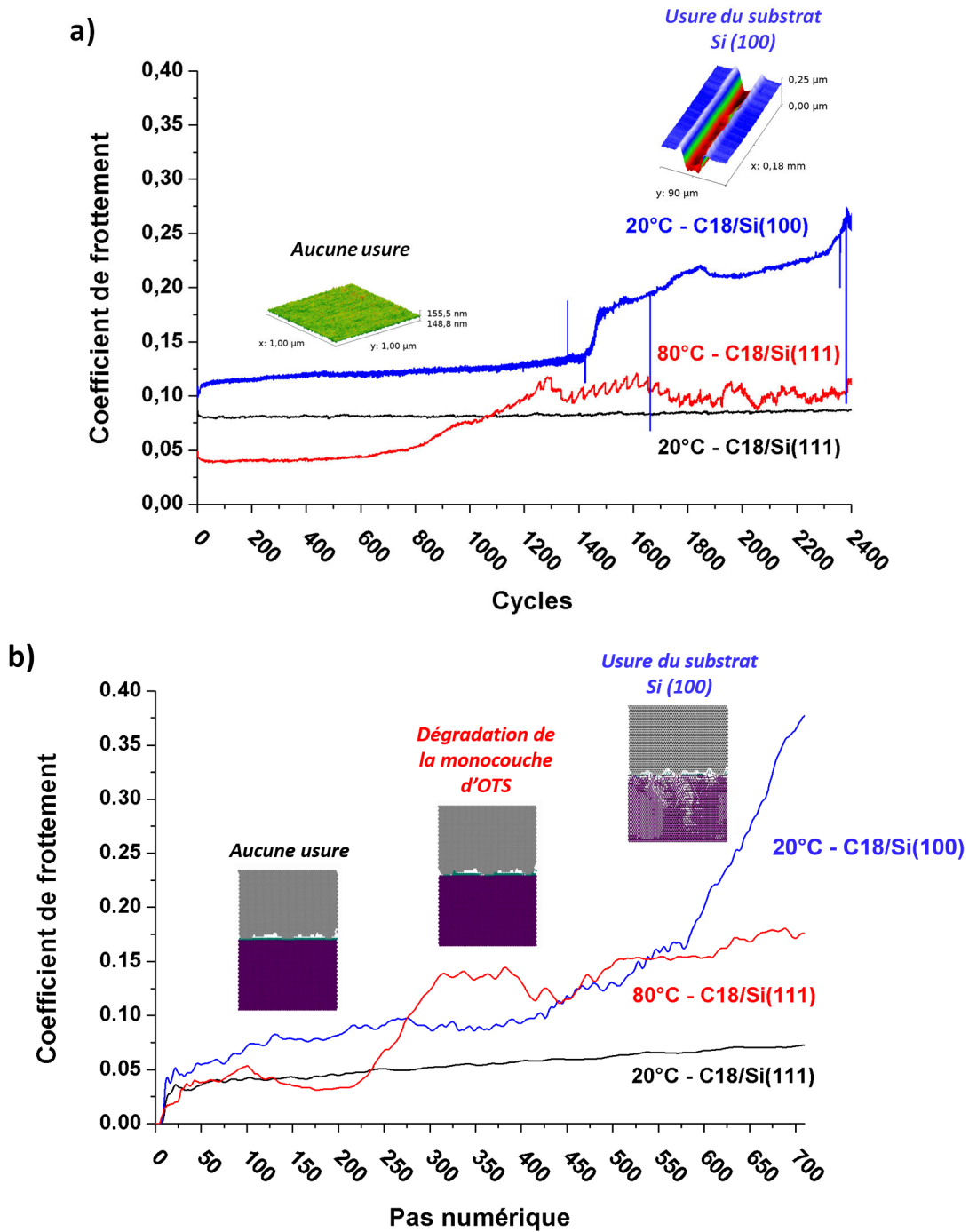


Figure 3.4.18 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température du substrat d'une monocouche C18 déposée sur Si(100) et Si(111) poli obtenue par (a) mesures expérimentales ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm) et (b) simulations numériques utilisant des automates cellulaires mobiles

### 3.4.6 Influence de la densification et de la croissance du film sur le comportement tribologique

Les résultats précédents montrent que ce n'est pas la longueur de la chaîne qui contrôle le comportement tribologique des SAMs, mais plutôt leur densification, vue comme la fraction d'aire couverte du substrat par les molécules. Afin de vérifier cette hypothèse, des gradients de films moléculaires ont été réalisés en suivant la procédure décrite par Booth *et al.* [191]. Le schéma du système utilisé est représenté sur la figure 3.4.19. Des wafers de Si(100) et (111) polis de 4 cm de longueur, préalablement nettoyés (voir le chapitre 2 pour la procédure), sont immergés dans un b  cher contenant 1 mL (soit sur une hauteur d'environ 0,5 cm) d'une solution de C18 d'une concentration de 5 mM réalisée dans du toluène. Le solvant pur (toluène) est, ensuite, ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 1 mL/min. Les échantillons sont retirés de la solution dès que le solvant les recouvre totalement. La variation de la concentration et le temps d'immersion permettent de contrôler le nombre de molécules adsorbées sur le substrat et, par conséquent, d'obtenir un gradient d'énergie de surface le long de l'échantillon. Le temps d'immersion total est approximativement de 20 minutes.

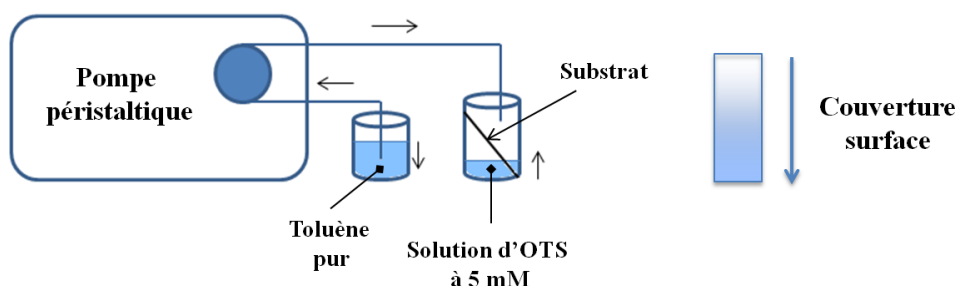


Figure 3.4.19 – Représentation du système permettant la réalisation de gradient de monocouche

Le comportement tribologique de ces surfaces est étudié sous un taux d'humidité relative de 35%, pour une vitesse de glissement de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$  et une charge normale de 70 mN. Des mesures d'angle de goutte ( $V = 5 \text{ }\mu\text{L}$  d'eau distillée) sont réalisées toutes les 5 mm le long de l'échantillon pour mettre en évidence la formation d'un gradient.

La figure 3.4.20 présente simultanément les variations du coefficient de frottement et de l'angle de contact en fonction de la densification du film pour Si (100) et Si (111). Pour les deux orientations cristallographiques, l'angle de goutte décroît lorsque la densification du film diminue. Il en résulte que les propriétés de mouillabilité sont globalement indépendantes de l'orientation cristallographique.

En revanche, les résultats nanotribologiques dépendent clairement de l'orientation cristallographique du substrat, ainsi :

- pour Si(100), le coefficient de frottement augmente fortement jusqu'au grippage dès que la surface devient hydrophile – *i.e* autour de 15 mm. Au delà de cette limite, le taux de couverture de la monocouche est tellement faible que le comportement tribologique est contrôlé par le substrat. Cette augmentation brusque de la force de frottement est

probablement liée à une augmentation de la composante d'adhésion (cf. tableau 3.2) due aux forces capillaires. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Booth *et al.* [191] sur le Si(100) revêtu de films d'OTS présentant des gradients de densification. Ils expliquent, en effet, que les propriétés tribologiques de ces films sont dépendantes de l'énergie de surface du substrat. Ils montrent que les régions les plus éparées des monocouches sont plus sujettes au grippage et exposent une plus grande partie du substrat sous-jacent ;

- pour Si(111), le coefficient de frottement est totalement découplé des propriétés de mouillabilité de la surface et de la densité de la monocouche. Le coefficient de frottement reste faible même lorsque la surface est hydrophile – *i.e* lorsque la densité de la monocouche est faible. Quand l'homogénéité du film est très faible, la surface hydrophile n'influence pas le coefficient de frottement qui reste contrôlé par le substrat de Si(111) malgré l'augmentation de l'adhésion. En effet, la valeur finale du coefficient de frottement correspond à celle du Si(111) non revêtu (cf. figure 3.3.1) [28]. Il est intéressant de noter que le taux d'usure est, dans ce cas, très faible et presque indétectable.

Par conséquent, ces résultats démontrent clairement que le comportement tribologique n'est pas contrôlé par la longueur de chaîne, comme ceci est généralement décrit [99, 176, 191, 192], mais plutôt par l'homogénéité de la monocouche, à savoir, son degré de densification et sa fraction d'aire couverte sur la surface. Cette homogénéité est clairement dépendante de l'orientation cristallographique du substrat. Sur un substrat poli de Si(111), il est alors possible de créer des surfaces dont le comportement tribologique est indépendant des propriétés de mouillabilité. Toutefois, il est bien connu que le contrôle de ces propriétés physico-chimiques par la seule utilisation de monocouche a ses limites [35, 83, 100, 193, 194]. Pour contrôler les propriétés de mouillabilité sur une grande plage de valeur, il est nécessaire de combiner micro- et nanostructure (par ex : l'obtention de surfaces superhydrophobes). Le type de microstructures utilisables pour une application donnée – *ie*, hydrophile/hydrophobe – peuvent être prédites par l'utilisation de modèles parfaitement connus (Wenzel [195, 196] et Cassie-Baxter [197]) faisant intervenir des paramètres géométriques et physico-chimiques ( $\gamma_s$ ). Il n'existe pas de tels modèles pour le frottement. Dans le chapitre suivant, nous allons donc utiliser les modèles de mouillabilité pour réaliser des structures multi-échelles permettant une application tribologique particulière. L'objectif sera de définir, de manière similaire aux modèles de mouillabilité, des modèles tribologiques faisant intervenir des paramètres géométriques, mécaniques et physico-chimiques des surfaces. Ces derniers pourront, par ailleurs, varier dynamiquement au cours du glissement via des stimuli extérieurs pour s'adapter à une situation tribologique donnée (par ex : contrôle du stick-slip).

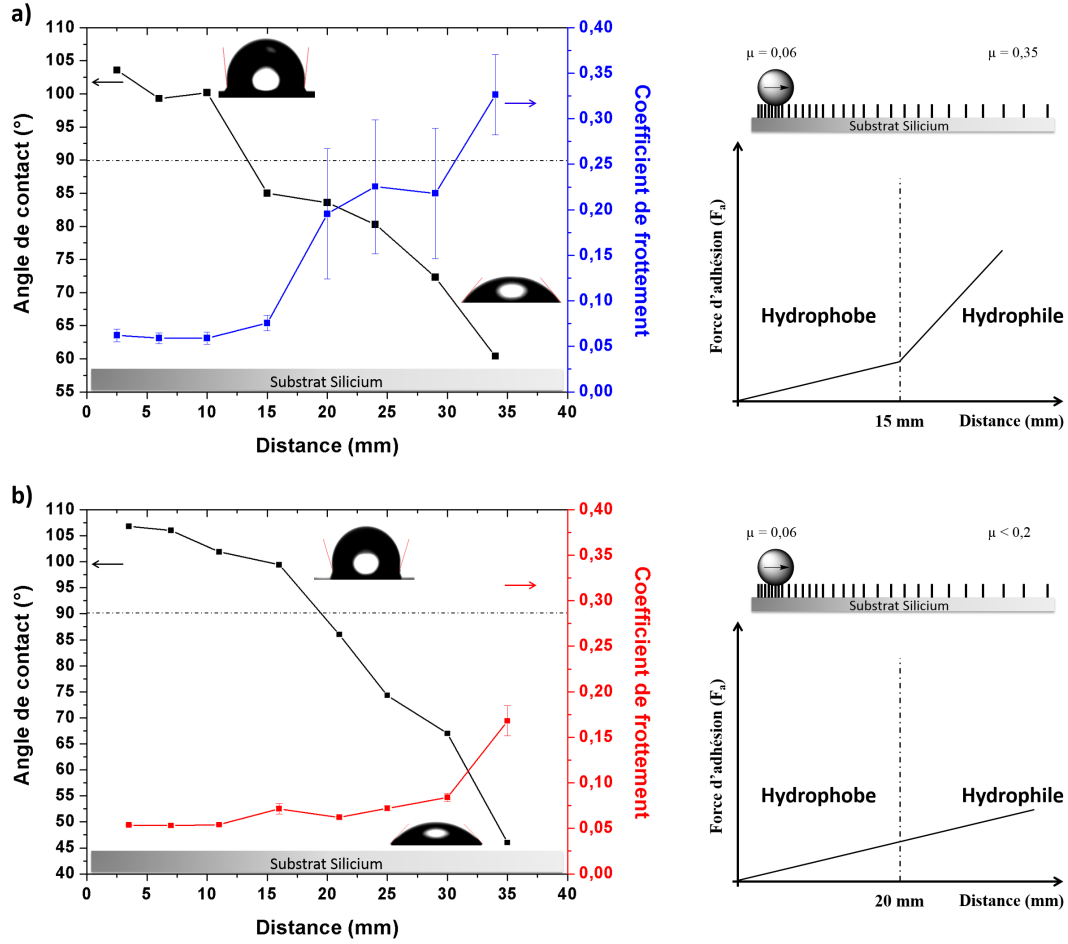


Figure 3.4.20 – Evolution du coefficient de frottement et de l’angle de goutte de l’eau pour un gradient de monocouche préparée à partir d’une molécule C18 greffée sur un substrat de Si(100) poli (a) et un substrat de Si(111) poli (b). Plus la distance est faible, plus la monocouche est dense, comme illustré par l’insert en nuance de gris. Les valeurs d’angle de goutte sont données avec une précision de  $\pm 1^\circ$  ( $v = 0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ )

### 3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement nanotribologique de monocouches d’alkyltrichlorosilane greffées sur des wafers de silicium polis de différentes orientations, en faisant varier la longueur de la chaîne alkyle. Il ressort que :

- la longueur de la chaîne n’est pas le paramètre clé contrôlant leur comportement nanotribologique, comme cela est généralement rapporté pour des monocouches chimisorbées. Les paramètres qui influent sont plutôt l’homogénéité du film, c’est-à-dire son degré de densification, et la fraction d’aire couverte par le film liée à sa croissance sur la surface. Ces paramètres sont tous deux contrôlés par le temps d’immersion et l’orientation

cristallographique du substrat ;

- le grippage est toujours observé sur Si(100), quelle que soit l'homogénéité de la monocouche greffée, car son mécanisme de fracture est sensible au cisaillement. Le phénomène peut être évité en greffant le film sur une couche d'oxyde thermique micrométrique. Le Si(111) ne subit aucun grippage même après un grand nombre de cycles de frottement. Il apparaît donc comme le meilleur choix de substrat quelle que soit l'homogénéité de la monocouche greffée. Son comportement est dû à ses meilleures propriétés mécaniques et surtout à son mécanisme d'usure impliquant des contraintes en tension plutôt qu'en cisaillement ;
- pour favoriser ou non le phénomène de stick-slip, le comportement tribologique des monocouches d'OTS peut être contrôlé avec précision en modifiant progressivement leur homogénéité par un gradient de densification ou en régulant la température du substrat. Ce contrôle du comportement tribologique en temps réel devrait permettre de réaliser des surfaces tribo-actives pouvant réagir à des stimuli extérieurs (température, tension, magnétisme...).

Ces commentaires portent sur des surfaces ne présentant aucune microstructure. Or les modèles de mouillabilité – de type Cassie-Baxter et Wenzel – nous montrent qu'il est possible de contrôler certaines propriétés (mouillage, adhésion, capillarité...) à l'aide de microstructures particulières associées ou non avec des monocouches auto-assemblées. A notre connaissance, il n'existe pas de modèles similaires en tribologie. Dans le chapitre suivant, nous allons donc réaliser des surfaces multi-échelles – *ie*, combinant micro- et nanostructuration – en s'appuyant sur les modèles de mouillabilité connus, dans le but de définir des surfaces dont on peut maîtriser le comportement tribologique en contrôlant leurs paramètres géométriques, mécaniques et physico-chimiques. Ces derniers pourront, par la suite, varier dynamiquement au cours du glissement pour s'adapter à une condition tribologique donnée (surface tribo-active).

## Chapitre 4

# Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles

Dans le chapitre précédent, le comportement nanotribologique de monocouches a été étudié sur des substrats dont la microstructure était très faible (0,3 nm). Il ressort que des effets liés à l'orientation cristallographique des wafers ont été observés. En se basant sur des modèles de mouillabilité (Cassie-Baxter, Wenzel) faisant intervenir différents types de microstructures nous allons, dans ce chapitre, réaliser diverses surfaces multi-échelles – *ie*, combinant micro- et nanostructuration – dans le but de définir des substrats dont nous pourrions contrôler le comportement tribologique en maîtrisant leurs paramètres géométriques, mécaniques et physico-chimiques. La topographie du substrat sera modifiée en changeant soit sa rugosité, soit sa microstructure par DRIE (Deep Reactive Ion Etching) de manière à créer des motifs de périodicité désirée. Cette microstructure sera ensuite nanostructurée par un dépôt OTS.

### 4.1 Propriétés nanotribologiques de wafers de silicium rugueux non revêtus

Avant de définir une microstructure particulière basée sur les modèles de mouillabilité, il est important de connaître l'influence de la rugosité sur le comportement nanotribologique de wafers de silicium. La figure 4.1.1 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des wafers présentant différentes rugosités et orientations cristallographiques. La charge normale est fixée à 70 mN, pour une vitesse de glissement de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$  et une distance totale de glissement de 0,2 m. Lorsque la rugosité n'est plus négligeable (supérieure à une dizaine de nm), le comportement tribologique des wafers non revêtus n'est plus influencé par leur orientation cristallographique mais par leur microstructure [28]. Le coefficient de frottement est contrôlé par un effet feedback provoqué par le tribofilm (3<sup>ième</sup> corps) [52].

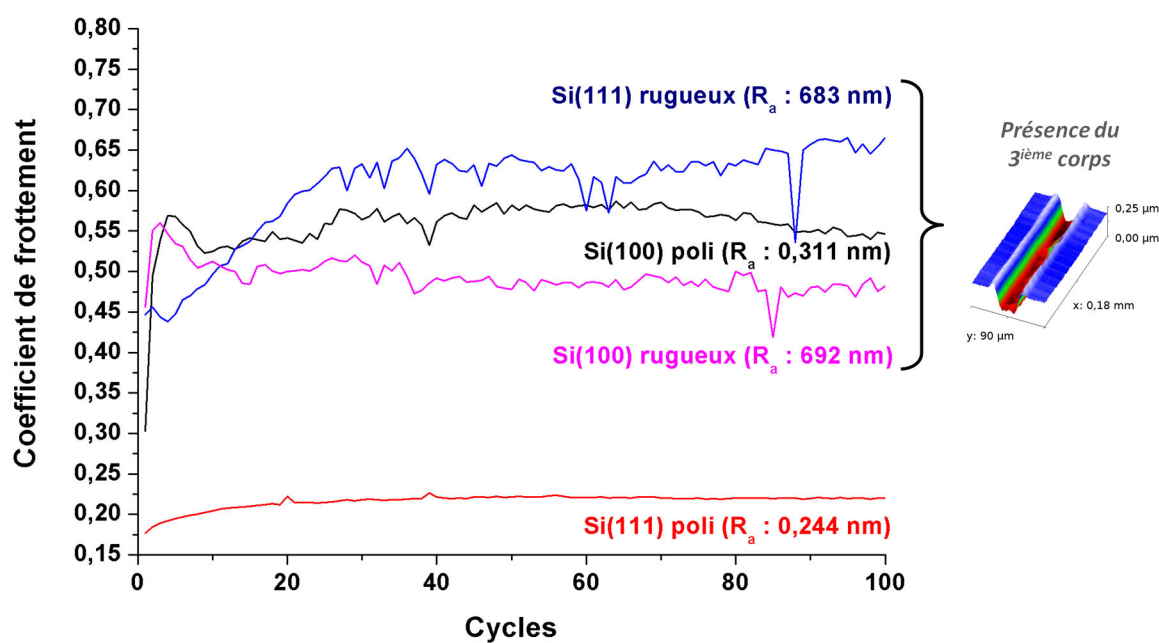


Figure 4.1.1 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'orientation cristallographique et de la rugosité du silicium ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ )

## 4.2 Propriétés nanotribologiques de wafers de silicium rugueux revêtus

Comme la rugosité est un paramètre qui influence grandement la qualité du greffage en phase liquide [29], nous allons étudier dans un premier temps, l'homogénéité de la monocouche sur des substrats rugueux présentant différentes orientations. Ces essais nous permettront, dans un deuxième temps, de déterminer les meilleures conditions de dépôt applicables aux surfaces microstructurées par DRIE.

### 4.2.1 Fonctionnalisation en phase liquide

Comme précédemment, des molécules d'OTS sont déposées sur les substrats rugueux avec un temps d'immersion fixé à 20 minutes. La figure 4.2.1 présente les résultats tribologiques obtenus pour des essais réalisés dans le domaine de lubrification (Zone B), avec les conditions suivantes : vitesse de glissement de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ , distance totale de glissement de 0,2 m et charge normale de 15 mN. Ils montrent un grippage rapide du substrat même sur Si(111), laissant présager un dépôt inhomogène ou mal greffé alors que les valeurs d'angle de goutte mesurées avant glissement ( $\theta_{\text{Si}(100) \text{ rugueux}} = 108,2 \pm 0,5^\circ$ ) ne montrent aucune modification des propriétés de mouillabilité des substrats avec la rugosité. Au contraire, les résultats des analyses IR (cf. figure 4.2.2) confirment que les couches sont mal greffées du fait d'un temps d'immersion trop court. En effet, les intensités des pics des groupements méthylène sont moins importantes pour les wafers rugueux par rapport aux wafers polis. De plus, le décalage des pics par rapport à la solution d'OTS, induit par la cristallisation de la monocouche n'apparaît pas lorsque le substrat est rugueux. Cette absence confirme que la monocouche est mal greffée sur substrat rugueux pour un temps d'immersion de 20 minutes. En accord avec les travaux de Masuko [99, 139], le temps d'immersion doit nécessairement être augmenté. Une valeur de 24 heures semble être suffisante pour obtenir une monocouche dense, homogène, compacte et semi-cristalline.

La figure 4.2.3 montre les variations du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche C18 déposée sur Si(100) et Si(111) rugueux, avec un temps d'immersion de 24 h dans les mêmes conditions de glissement que précédemment. Malgré l'augmentation du temps d'immersion, le Si(100) rugueux subit toujours un grippage rapide alors que le coefficient de frottement du Si(111) rugueux est abaissé au niveau de celui du Si(111) poli non revêtu. Pour cette dernière orientation cristallographique le grippage n'est pas observé.



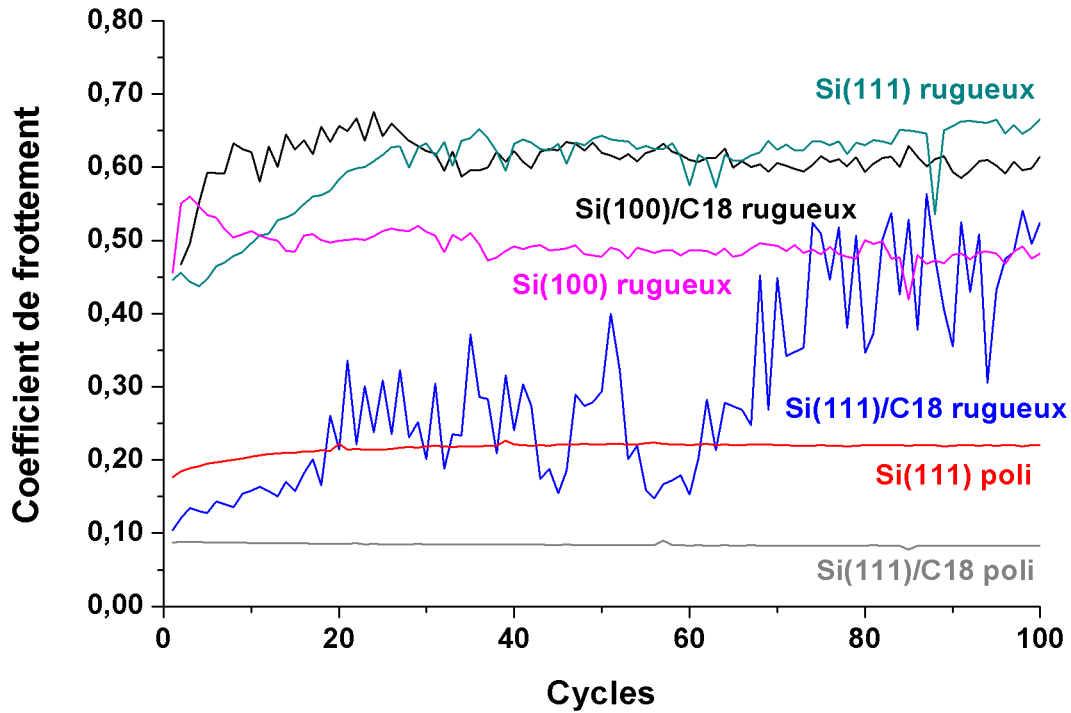


Figure 4.2.1 – Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche de C18 greffée par immersion sur un substrat rugueux de Si(100) et (111). Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur Si(100) et (111) polis et rugueux non revêtus et Si (111) poli revêtu d’OTS ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm,  $T_{\text{immersion}} = 20 \text{ min}$ ,  $F_N = 15 \text{ mN}$ )

Par conséquent, l’anisotropie cristallographique en frottement et usure réapparaît lorsque la monocouche est parfaitement greffée. L’homogénéité des films est donc un paramètre important dont il faut tenir compte lors de l’élaboration des microstructures. Cependant, celle-ci est tributaire du temps d’immersion qui augmente d’autant plus que les microstructures sont marquées. L’expérience montre que sous atmosphère non contrôlée, la réaction de silanisation s’effectue en priorité en solution plutôt qu’à la surface de l’échantillon, conduisant à la formation d’agrégats susceptibles de diminuer la qualité du film. Ces agrégats sont d’autant plus présents lors de la fonctionnalisation des substrats rugueux que le temps d’immersion est important. Ceux déposés sur le substrat sont difficiles à éliminer et influencent grandement le comportement tribologique des monocouches. Une alternative à la fonctionnalisation par immersion doit donc être trouvée pour réaliser des dépôts reproductibles, homogènes et denses sur des substrats présentant des microstructures importantes, comme celles obtenues en DRIE. Une méthode en phase vapeur a été développée pour le greffage sur surface rugueuse.

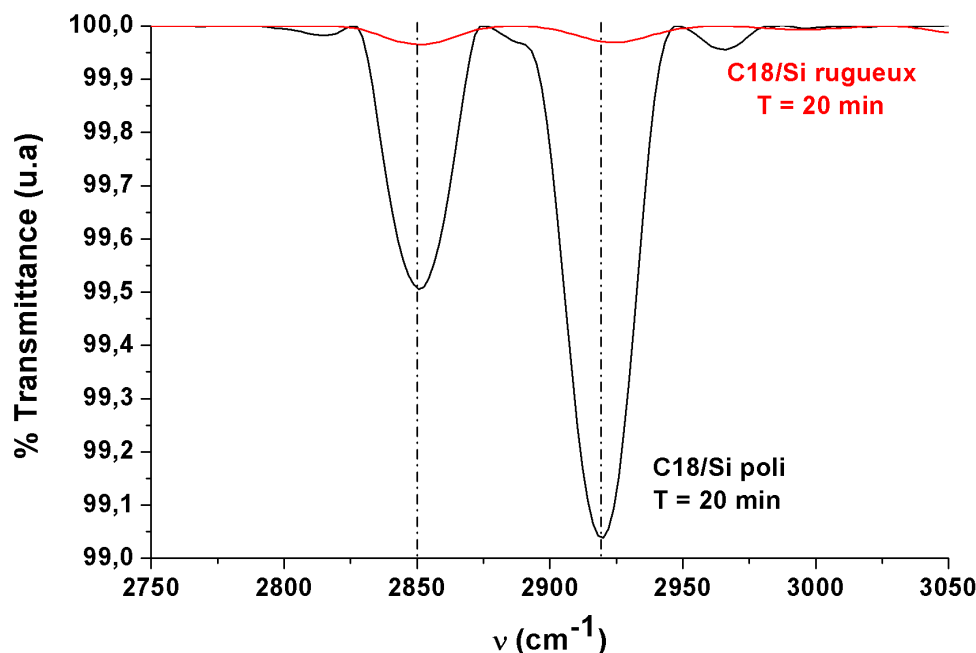


Figure 4.2.2 – Spectre IRRAS des films d’OTS déposés sur un wafer de silicium poli (courbe noir) et rugueux (courbe rouge) ( $T_{immersion} = 20 \text{ min}$ )

#### 4.2.2 Fonctionnalisation en phase vapeur

De nombreuses méthodes de dépôt en phase vapeur ont été mises en oeuvre pour réaliser des SAMs sous vide, en éliminant l’étape finale de nettoyage indispensable lors de la fonctionnalisation par immersion [62, 72, 116, 131, 159]. Dong *et al.* [131] ont montré qu’une monocouche cristallise progressivement et que sa faible cinétique de dépôt permet de contrôler sa fraction d’aire couverte et son homogénéité au cours temps. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport à la méthode par immersion, notamment :

- d’éviter la présence d’humidité qui favorise le phénomène d’agrégation et la réaction entre molécules d’OTS ;
- d’obtenir un dépôt dense, compact et semi-cristallin sur la surface [131, 159] ;
- de favoriser le dépôt de monocouches en évitant la formation de couches épaisses.

Dans cette étude, le greffage des molécules d’OTS en phase vapeur a été réalisé sous vide pendant 48h en utilisant le protocole décrit par Sri Divya Vidyalu [159] (voir chapitre 2, § 2.1.2.2).

Une étude comparative est effectuée sur le comportement tribologique d’une monocouche d’OTS greffée en phase vapeur sur silicium poli et rugueux. Ces résultats sont comparés à

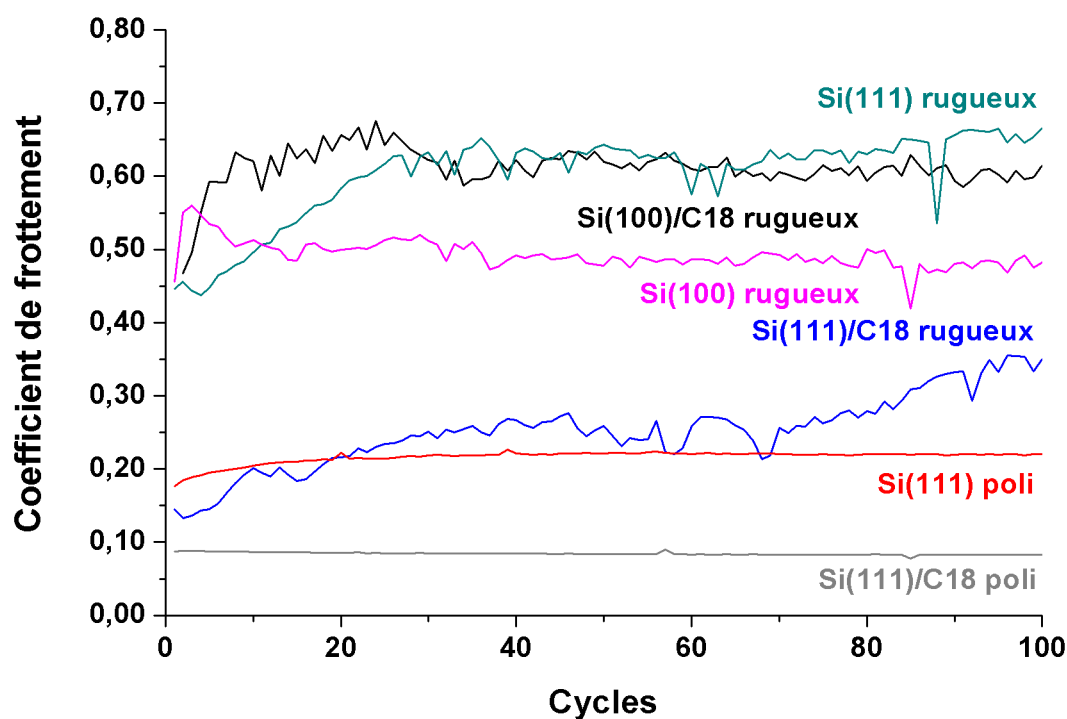


Figure 4.2.3 – Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche d’OTS greffée par immersion sur un substrat rugueux de Si(100) et (111) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{immersion substrats rugueux}} = 24 \text{ h}$ ,  $F_N = 15 \text{ mN}$ ). Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur Si(100) et (111) polis et rugueux non revêtus et Si (111) poli revêtu d’OTS ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{immersion substrats polis}} = 20 \text{ min}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ )

ceux obtenus sur des substrats non revêtus et revêtus par immersion (voir chapitre 2 et figure 4.2.3). Sur les surfaces polies, les coefficients de frottement sont indépendants de la méthode de greffage choisie. Sur les surfaces rugueuses, (cf. figure 4.2.3 et 4.2.4) bien que les coefficients de frottement moyens soient identiques quelle que soit la méthode de dépôt choisie pour les surfaces rugueuses, les courbes sont beaucoup moins bruitées en phase vapeur révélant un comportement plus homogène. Ce comportement est associé à un taux d'usure plus faible – et obtenu sur un plus grand nombre de cycles – probablement lié à l'épaisseur plus faible du dépôt. Par conséquent, la méthode de dépôt en phase vapeur semble être plus adaptée pour les surfaces rugueuses ou microstructurées.

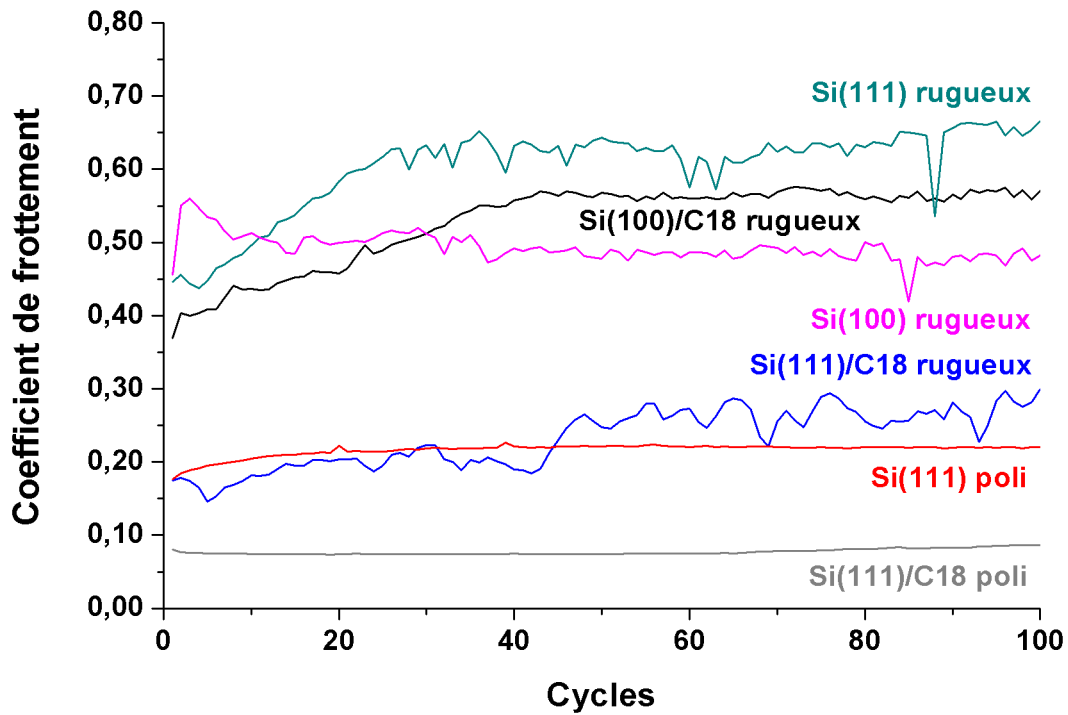


Figure 4.2.4 – Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour une monocouche de C18 greffée en phase vapeur sur des substrats de Si(100) et (111). Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur des wafers polis et rugueux non revêtus ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{dépôt}} = 48 \text{ h}$ ,  $F_N = 15 \text{ mN}$  pour les substrats rugueux et  $F_N = 70 \text{ mN}$  pour les substrats polis)

Dans cette section, nous avons vu qu'en modifiant la microstructure du substrat, le coefficient de frottement et surtout l'usure augmentent de manière drastique. La méthode de greffage doit être choisie en fonction de cette microstructure : la fonctionnalisation en phase vapeur apparait être le meilleur choix dès que le substrat n'est plus suffisamment poli ( $R_a > 10 \text{ nm}$ ) car le temps d'immersion en phase liquide limite la qualité de la monocouche (formation d'agréats, épaisseur non homogène...). En présence d'une monocouche, l'anisotropie cristallographique en frottement est toujours présente quelle que soit la méthode de

dépôt. Cependant, la méthode employée jusqu'à maintenant pour modifier la microstructure du substrat ne nous permet pas de réaliser des architectures faisant intervenir des paramètres géométriques et physico-chimiques ( $\gamma_s$ ) dont le comportement tribologique et les propriétés de mouillage pourraient être prédites. Ce type de surface nécessite une microstructuration périodique et contrôlée, réalisée par DRIE à partir des modèles théoriques de mouillabilité présentés ci-dessous.

### 4.3 Modèles de mouillabilité

#### 4.3.1 Mouillabilité des surfaces microstructurées : Modèle de Cassie-Baxter et Wenzel

L'équilibre d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide est décrit par le modèle de Young (voir figure 1.2.9 et équation 1.2.3). Ce modèle suppose que la surface du substrat sur laquelle repose la goutte est lisse et ne tient pas compte de l'influence de la rugosité sur l'angle de contact ( $\theta$ ). Deux modèles permettent de décrire l'équilibre de la goutte en tenant compte de la topographie de la surface : le modèle de Wenzel et le modèle de Cassie-Baxter.

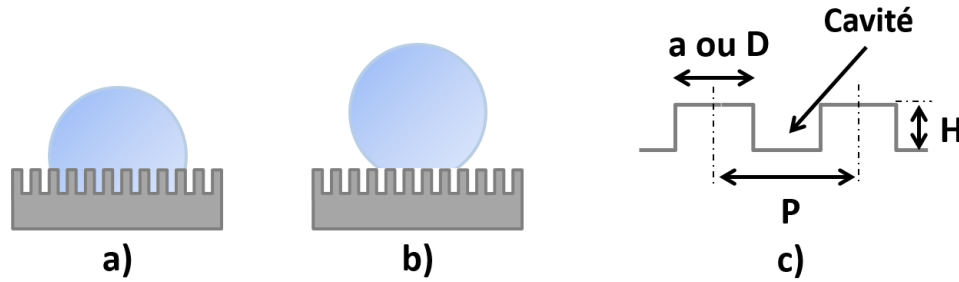


Figure 4.3.1 – Représentation du modèle de Wenzel (a), Cassie-Baxter (b) et paramètres géométriques des motifs (c)

##### 4.3.1.1 Modèle de Wenzel (1936)

- Le modèle de Wenzel [195, 196] : le liquide s'insère dans toutes les aspérités de la surface (figure 4.3.1.a) ;

$$\cos(\theta_W) = r \cos(\theta) \quad (4.3.1)$$

Où  $\theta$  représente l'angle de goutte par rapport à une surface plane donné par l'équation de Young (eq. 1.2.3),  $\theta_W$  représente l'angle de goutte apparent amélioré par la rugosité et  $r$  la rugosité de la surface (cf. figure 4.3.2) :

$$r = \frac{\text{Surface réelle}}{\text{Surface projetée}} \quad (4.3.2)$$

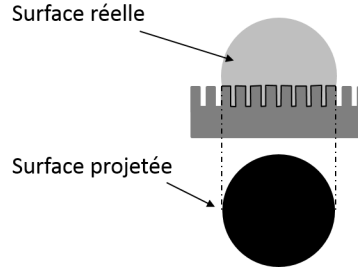


Figure 4.3.2 – Définition de la rugosité de surface ( $r$ ) dans le modèle de Wenzel [19]

La rugosité de la surface peut aussi s'écrire suivant l'équation donnée par Barbieri [19] :

$$r = 1 + \frac{H \cdot \text{Périmètre}}{P^2} \quad (4.3.3)$$

Où  $H$  représente la hauteur des plots et  $P$  l'entraxe entre les plots des surfaces microstructurées (cf. figure 4.3.1.c).

Cette relation montre que la rugosité améliore le mouillage. Ainsi, en reprenant cette relation (eq. 4.3.1), pour un angle  $\theta < 90^\circ$  (solide hydrophile), l'angle  $\theta_W < \theta$ , car  $r > 1$ . De même si  $\theta > 90^\circ$  (solide hydrophobe), l'angle  $\theta_W > \theta$ . La texturation de la surface permet donc de renforcer son caractère hydrophile ou à l'inverse son caractère hydrophobe [3, 100].

Pour le modèle de Wenzel, l'hystérésis de l'angle de goutte, c'est-à-dire la valeur que peut prendre l'angle dans une plage de données, est très importante [3, 19]. Cette hystérésis est caractérisée par la mesure des angles d'avancée et de reculée<sup>1</sup>.

#### 4.3.1.2 Modèle de Cassie-Baxter (1944)

- Le modèle de Cassie [197] : la goutte est en équilibre au-dessus des poches d'air (figure 4.3.1.b). On parle alors *d'état fakir*. La goutte déposée sur une surface rugueuse repose à la surface des îlots sous lesquels sont piégées des poches d'air [85]. Ce modèle permet de donner l'angle de contact  $\theta_C$  pour un liquide déposé sur une surface composite. Il permet d'expliquer pourquoi la rugosité augmente la valeur de cet angle.

$$\cos(\theta_C) = \gamma r \cos(\theta) - (1 - \gamma) \quad (4.3.4)$$

Où  $\theta$  représente l'angle de goutte décrit par Young dans l'équation (1.2.3) et  $\gamma$  la fraction solide. L'angle de goutte apparent  $\theta_C$  est dépendant de  $\gamma$  et de l'angle de goutte de la surface plane.

La rugosité de la surface ( $r$ ) pour ce modèle peut s'écrire de la façon suivante (cf. figure 4.3.3) [19] :

$$r = \frac{\text{Surface}}{P^2} \quad (4.3.5)$$

L'hystérésis de l'angle de goutte dans cet état est faible [3, 19].

---

1. On appelle angle d'avancée  $\theta_a$ , la plus grande valeur que prend l'angle de contact et angle de reculée  $\theta_r$ , sa plus petite valeur.

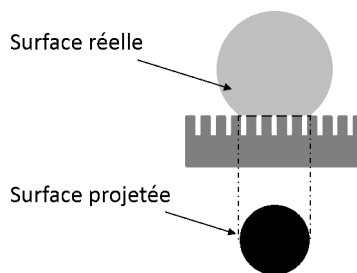


Figure 4.3.3 – Définition de la rugosité de surface ( $r$ ) dans le modèle de Cassie-Baxter [19]

#### 4.3.1.3 Superhydrophobie

Les deux modèles présentés ci-dessus montrent très clairement qu'il est possible de contrôler l'étalement de la goutte sur la surface (mouillage) en créant des rugosités avec des formes et des espacements donnés. L'effet d'une microstructuration [198] topographique pouvant rendre la surface hydrophobe (angle de goutte compris entre 90 et 120°) peut être considérablement augmenté par le dépôt d'un revêtement lui-même hydrophobe. Le couplage de ces deux effets, micro-géométrie et physico-chimie permet l'obtention de surfaces superhydrophobes [94, 199, 200, 201, 202], avec des angles de goutte  $\theta > 150^\circ$ .

Les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter sont aujourd'hui utilisés pour préparer des surfaces à mouillabilité contrôlée. Mais dans le cas des applications tribologiques, quelle serait l'incidence des microstructurations topographiques de la surface sur le frottement et sur l'usure ? Pour répondre à cette question, nous avons procédé à l'élaboration de structures multi-échelles par DRIE. Nous les avons caractérisées par mouillabilité puis testées par nanotribologie.

#### 4.3.2 Elaboration de microstructure par DRIE

Parmi les techniques de microfabrication existantes, nous avons choisi la DRIE (détaillée dans l'annexe B) qui permet de graver des piliers, parfaitement droits et bien définis, à la surface du silicium. L'orientation (111) est choisie car elle possède les meilleures propriétés mécaniques, physico-chimiques et tribologiques. De plus, les couches déposées sont très homogènes quelle que soit la rugosité du substrat (voir tableau 1.4 et chapitre 3). En utilisant les équations ci-dessus (section 4.3.1.1 et 4.3.1.2), différentes structures ont été réalisées par DRIE (cf. figure 4.3.4) :

- une première série (série 1) de huit d'échantillons constituée de plots cylindriques de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre (D), de 10  $\mu\text{m}$  de haut (H) et d'entraxe (P) de 7,5 puis 10 ; 12,5 ; 25 ; 37,5 ; 45 ; 60 ; 75  $\mu\text{m}$  ;
- une deuxième série (série 2) de neuf échantillons constituée de plots cubiques de 14  $\mu\text{m}$  de côté (a), de 10  $\mu\text{m}$  de haut, avec des entraxes de 21 ; 23 ; 26 ; 35 ; 70 ; 105 ; 126 ; 168 et 210  $\mu\text{m}$ .

Le choix des paramètres géométriques (entraxe (P), dimension des plots) permet une transition entre les deux modèles de mouillabilité lorsque l'espacement entre les plots varie [35, 100, 203]. Les motifs et les paramètres géométriques réalisés sont présentés figures 4.3.4.b et 4.3.4.c.

Dans la littérature [94, 204, 205, 206], les surfaces microstructurées sont présentées en fonction du ratio entre l'espacement entre les plots et la dimension du plot. Dans les sections suivantes (cf. section 4.5 et 4.7), certains résultats seront présentés à la fois en fonction de l'entraxe et du ratio entraxe/dimension du plot – *i.e.*,  $P/D$  (entraxe/diamètre du plot) ou  $P/a$  (entraxe/arrête du plot) – pour chaque série de motifs.

Diamètre : 5 $\mu\text{m}$ / Hauteur : 10 $\mu\text{m}$								
Entraxe ( $\mu\text{m}$ )	7,5	10	12,5	25	37,5	45	60	75
Ratio : $P/D$	1,5	2	2,5	5	7,5	9	12	15

Côté : 14 $\mu\text{m}$ / Hauteur : 10 $\mu\text{m}$									
Entraxe ( $\mu\text{m}$ )	21	23	26	35	70	105	126	168	210
Ratio : $P/a$	1,5	1,64	1,86	2,5	5	7,5	9	12	15

Tableau 4.1 – Ratio entre l'entraxe et la dimension du plot pour chaque série de motifs

Les motifs ont été réalisés sur le bâti de gravure profonde Alcatel disponible au sein de la centrale de technologie MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST. Pour réaliser la gravure plasma, une résine positive inversible (TI 09 XR pour lift-off) est utilisée. Après deux insulations, la résine est éliminée sur les parties chromées du masque. Cette résine permet de réaliser des gravures avec une bonne résolution pour obtenir une bonne définition des motifs. La procédure employée pour la microstructuration du silicium en salle blanche est décrite en annexe (cf. annexe B).

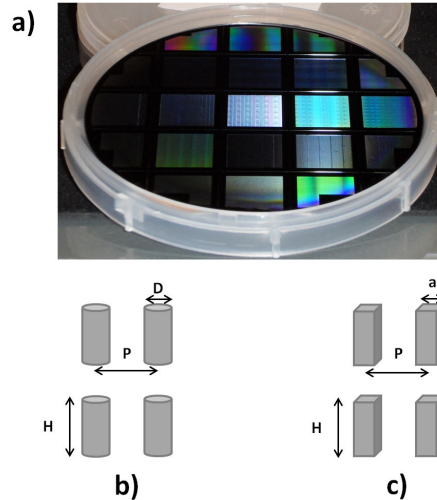


Figure 4.3.4 – Wafer de silicium obtenu après une gravure DRIE (a). Schéma du motif réalisé par DRIE pour la première série d'échantillons (b) et pour la deuxième série d'échantillons (c)



## 4.4 Caractérisation des surfaces multi-échelles obtenues par DRIE

De manière à vérifier la qualité du greffage en phase vapeur indépendamment de la microstructure obtenue par DRIE, l'homogénéité de la monocouche a été analysée par sonde Kelvin, IRTF et AFM sur un substrat poli modélisant la surface du plot. La microstructure des surfaces multi-échelles a, quant à elle, été observée par profilométrie interférométrique en lumière blanche (cf. chapitre 2), alors que les propriétés de mouillabilité après greffage ont été déterminées en mesurant les angles de contact statiques et dynamiques – *ie*, angle d'avancée et de reculée.

### 4.4.1 Analyse de la nanostructure

#### 4.4.1.1 Modifications des propriétés physico-chimiques des dépôts

Les monocouches d'OTS déposées en phase vapeur ont été caractérisées par sonde Kelvin (cf. figure 4.4.1). Les potentiels de contact ont été comparés à ceux obtenus respectivement pour des monocouches greffées par immersion et des substrats de référence. Le dépôt en phase vapeur conduit à un potentiel de contact positif inférieur à celui observé pour les couches fonctionnalisées par immersion. Cette différence de valeur pourrait être attribuée à une différence d'épaisseur entre les deux couches. En effet, des essais effectués sur des films de LB d'acide stéarique montrent que le potentiel de contact augmente avec le nombre de couches déposées [171]. Cette faible variation de potentiel ne change toutefois pas les propriétés de mouillage de la surface ( $\theta = 102,2 \pm 1^\circ$ ).

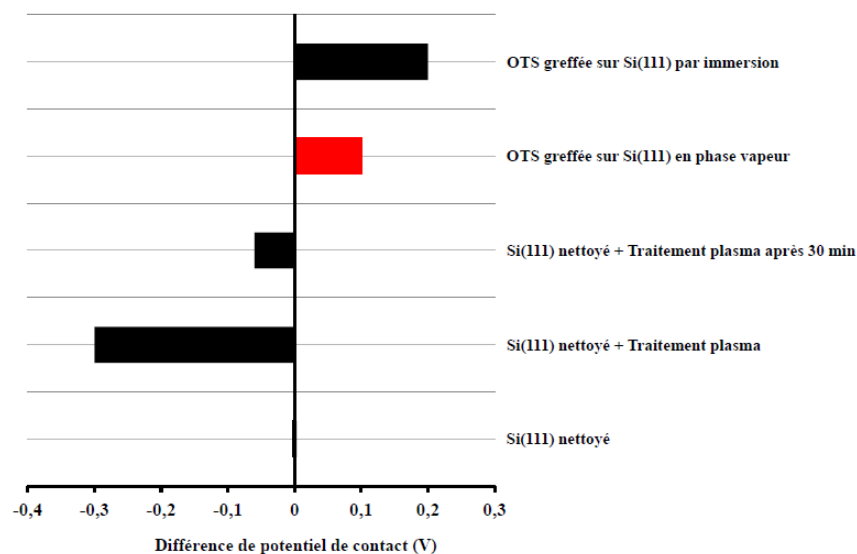


Figure 4.4.1 – Analyses par une sonde de Kelvin d'une monocouche d'OTS greffée en phase vapeur sur Si(111)

#### 4.4.1.2 Qualité du greffage

La qualité du greffage est vérifiée par spectroscopie IRRAS et AFM. En infrarouge, les analyses ne montrent aucun pic caractéristique symétrique et anti-symétrique des groupements  $-CH_2$ . Cette absence indique que la monocouche n'est peut-être pas greffée sur le silicium, ou que la limite de détection de l'appareil (de l'ordre de 5 à 10 nm) ne nous permet pas d'analyser cette monocouche. Ces mesures sont complétées par imagerie AFM qui montre que les monocouches d'OTS greffées en phase vapeur (cf. figure 4.4.2.a) présentent le même type de structure que celles déposées par immersion (figure 4.4.2.b). Cependant, leur épaisseur est beaucoup plus fine laissant supposer un dépôt formé d'une seule couche. Ces résultats sont en accord avec les mesures obtenues à l'aide de la sonde Kelvin (cf. figure 4.4.1) montrant que la différence de potentiel de contact nous renseigne sur l'épaisseur des films greffés, pour un même type de molécule.

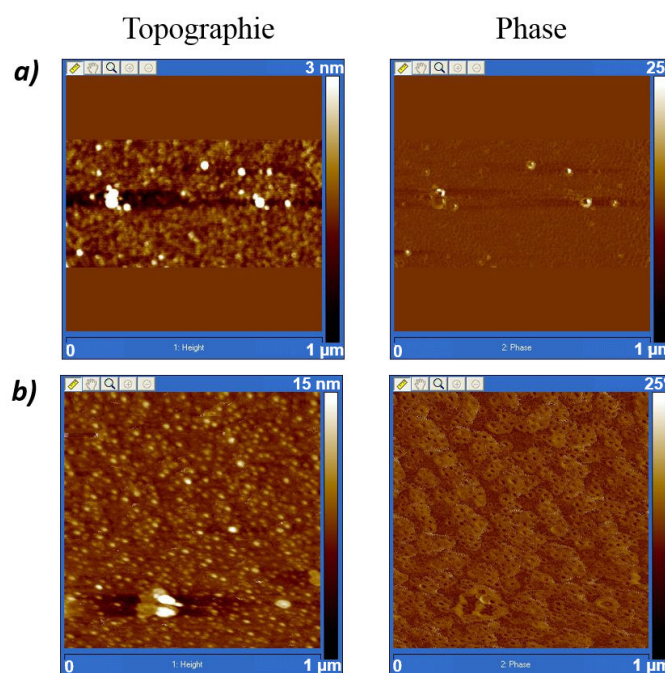


Figure 4.4.2 – Images AFM en mode tapping d'une monocouche de C18, en topographie et en phase déposée sur Si(111) poli (a) en phase vapeur (pleine échelle : 3 nm) et (b) par immersion (pleine échelle : 15 nm)

#### 4.4.2 Analyse de la micro et nanostructure

Les figures 4.4.3 et 4.4.4 montrent les micro et nanostructures typiques des échantillons utilisés. Les images obtenues par profilométrie interférométrique montrent que les surfaces texturées sont constituées de rangées régulières de plots espacés de quelques microns. Ceci se traduit par des irisations à l'échelle macroscopique (figure 4.3.4.a) : plus les plots sont rapprochés plus l'irisation est marquée. Les images AFM montrent les molécules d'OTS greffées à la surface des plots.

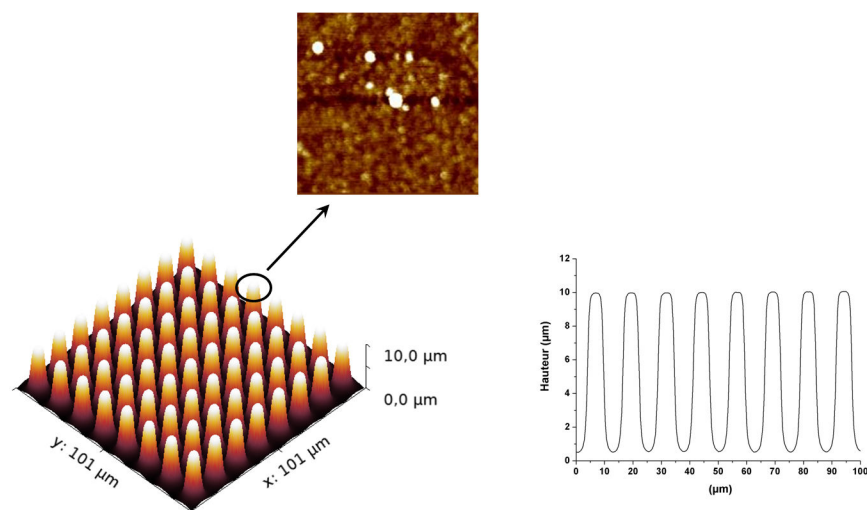


Figure 4.4.3 – Carte, de hauteur et profils 2D des motifs cylindriques d’une surface de la première série d’échantillons, réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ( $D = 5 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ,  $P = 12,5 \mu\text{m}$ )

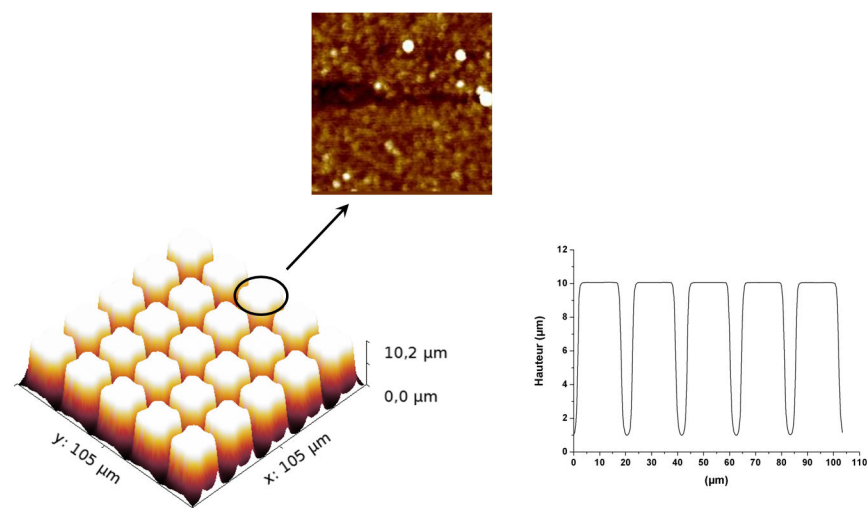


Figure 4.4.4 – Carte, de hauteur et profils 2D des motifs cubiques d’une surface de la deuxième série d’échantillons, réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ( $a = 14 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ,  $P = 21 \mu\text{m}$ )

## 4.5 Mouillabilité des surfaces multi-échelles

### 4.5.1 Mesure d'angle statique

Les mesures d'angle de goutte statique ont été réalisées avec une goutte de 5  $\mu\text{L}$  d'eau – *ie*, un rayon d'environ 2,3 mm. Alors que les surfaces des substrats non revêtues possèdent toutes un caractère hydrophile, une fois revêtues d'OTS elles deviennent hydrophobes ( $\theta > 90^\circ$ ) voire superhydrophobes ( $\theta > 150^\circ$ ) en fonction de l'espacement entre plots. L'évolution de l'angle de contact pour l'ensemble des échantillons de la série 1 et 2 est représentée respectivement sur les figures 4.5.1.a et b. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques des angles de goutte calculées à partir des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter, pour les paramètres géométriques correspondants (diamètre (D) ou arête du plot (a), hauteur (H) et l'entraxe entre deux plots (P), cf. tableau 4.2). Une transition brutale entre le modèle de Cassie-Baxter et celui de Wenzel est observée quelle que soit le motif utilisé (cylindre ou cubique). Dans la partie Cassie-Baxter, le comportement est superhydrophobe tandis qu'il est hydrophobe et proche de la valeur de l'angle de goutte d'un substrat de silicium poli revêtu dans la partie Wenzel.

Plots	Cylindre	Cubique
Paramètres géométriques	Surface = $\frac{\pi D^2}{4}$	Surface = $a^2$
	Périmètre = $\pi D$	Périmètre = $4a$
Modèle de Wenzel	$\cos\theta_W = \left(1 + \frac{\pi DH}{P^2}\right) \cos\theta$	$\cos\theta_W = \left(1 + \frac{4aH}{P^2}\right) \cos\theta$
Modèle de Cassie-Baxter	$\cos\theta_C = \frac{\pi D^2}{4P^2} (\cos\theta + 1) - 1$	$\cos\theta_C = \frac{a^2}{P^2} (\cos\theta + 1) - 1$

Tableau 4.2 – Tableau récapitulatif des équations du modèle de Wenzel et Cassie-Baxter en fonction de la géométrie des plots [19, 35]

Afin de mieux caractériser la superhydrophobie de nos échantillons, nous avons mesuré l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de la densité surfacique des plots. On rappelle que la valeur de cette hystérésis détermine la stabilité de l'état superhydrophobe.

### 4.5.2 Mesure des angles en dynamique – hystérésis entre l'angle d'avancée et de reculée

A partir d'une mesure d'angle statique et en laissant l'extrémité de l'aiguille dans la goutte :

- l'angle d'avancée est déterminé en augmentant progressivement le volume de cette goutte d'environ 5  $\mu\text{L}$  ;

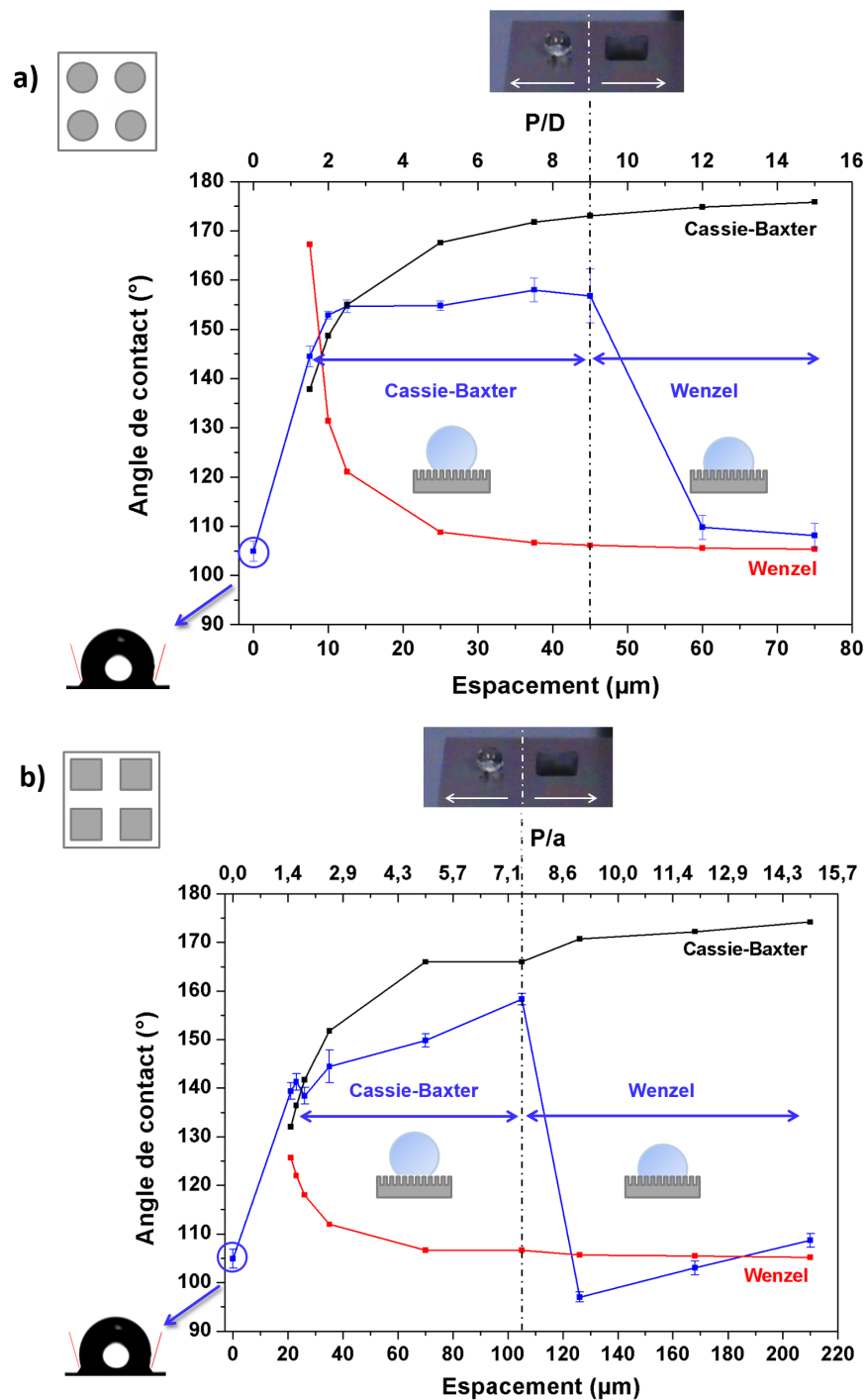


Figure 4.5.1 – Evolution de l'angle de goutte en fonction de l'espacement entre les plots ( $P$ ) ou du ratio entraxe/dimension du plot –  $P/D$  (entraxe/diamètre du plot) ou  $P/a$  (entraxe/arrête du plot) – pour les surfaces microstructurées revêtues d'une monocouche d'OTS (courbe bleue) : (a) de la première série d'échantillons ( $D = 5 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ) et (b) de la deuxième série d'échantillons ( $a = 14 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ). Les résultats sont comparés avec les modèles de Wenzel (courbe rouge) et Cassie-Baxter (courbe noire)

- l’angle de reculée est obtenu par diminution progressive du volume d’environ 5  $\mu\text{L}$ .

Le résultat final est la moyenne entre les cinq mesures effectuées par échantillon.

La figure 4.5.2 montre les variations de l’hystérésis de l’angle de goutte en fonction de l’espacement entre les plots pour chaque série de motifs. La transition entre les deux modèles observée pour l’hystérésis correspond à peu près celle observée en statique. En corrélant mesures d’hystérésis et mesures de force d’adhésion dans le domaine de Cassie-Baxter, Bhushan *et al.* [35] montrent que la valeur de l’hystérésis diminue avec la force d’adhésion quand l’entraxe augmente. Ces observations sont valables quel que soit le motif utilisé. Par contre, dans le domaine de Wenzel, l’augmentation de l’hystérésis en fonction de l’entraxe ne serait pas liée uniquement à l’augmentation de la force d’adhésion mais également à une meilleure accroche de la goutte empalée sur les plots. Des essais de pull-off auraient pu répondre à cette question. Malheureusement, l’équipement n’était plus disponible lors de la caractérisation de ces surfaces. Nous avons donc utilisé les résultats de pull-off obtenus sur les surfaces lisses revêtues (chapitre 3) et pris en compte la microstructure à l’aide de simulations éléments finis, où la composante d’adhésion est simulée par une augmentation de la charge normale appliquée.

## 4.6 Influence de la force d’adhésion et de la densité de plots sur la pression de contact

Etudier les phénomènes d’adhésion sur des surfaces microstructurées est complexe à réaliser. En effet, cette force varie avec la charge appliquée, l’entraxe et la géométrie des plots. Réaliser des simulations numériques nécessite donc, de disposer d’un maillage de la topographie réelle. A partir d’images topographiques obtenues par profilométrie interférométrique, les maillages ont été générés par l’utilisation d’une routine spécifique développée à partir de la librairie d’éléments finis DynELA créée en C++ par O. Pantalé [207]. La méthode d’obtention est décrite par Stempfle *et al.* [53]. A partir des images topographiques d’une structure choisie, respectivement dans le domaine de Cassie-Baxter – *ie*,  $D : 5\mu\text{m}$  et  $P : 7,5\mu\text{m}$  (fig. 4.6.1) – et dans le domaine de Wenzel – *ie*,  $D : 5\mu\text{m}$  et  $P : 75\mu\text{m}$  (fig. 4.6.2), la routine C++ génère une surface maillée. La surface opposée correspond à l’aire de contact entre la bille ( $\phi : 1,5\text{ mm Si}_3\text{N}_4$ ) et la surface microstructurée (fig. 4.6.1.b et 4.6.2.b). Ces simulations ont été réalisées sous ABAQUS par O. Pantalé à l’ENIT de Tarbes. L’influence de la force d’adhésion est modélisée par une augmentation de la charge normale de 3 mN (cf. figure 4.6.3) à 5 mN (cf. figure 4.6.4). Cette valeur est estimée à partir du modèle JKR utilisé dans les essais de pull-off réalisés sur les surfaces lisses revêtues (chapitre 3).

- pour une charge normale de 3 mN, les simulations montrent qu’un seul plot est sollicité même pour la densité de plot la plus importante (cf. figure 4.6.3.a). La réponse en déplacement est clairement désaxée du fait de la topographie du plot en contact avec la bille. La nanostructure de surface induit des contraintes de cisaillement à la base du plot (cf. figure 4.6.3.b) ;
- pour une même charge normale, mais en présence d’une composante adhésive de 2 mN, la figure 4.6.4 montre que les plots les plus proches sont aussi sollicités. La pression de contact est alors répartie sur la surface des plots et peut, donc, diminuer. Lorsque l’entraxe augmente (transition Cassie-Baxter/Wenzel), le nombre de plots en contact avec la bille diminue tout comme la composante adhésive [35] ce qui conduit à une

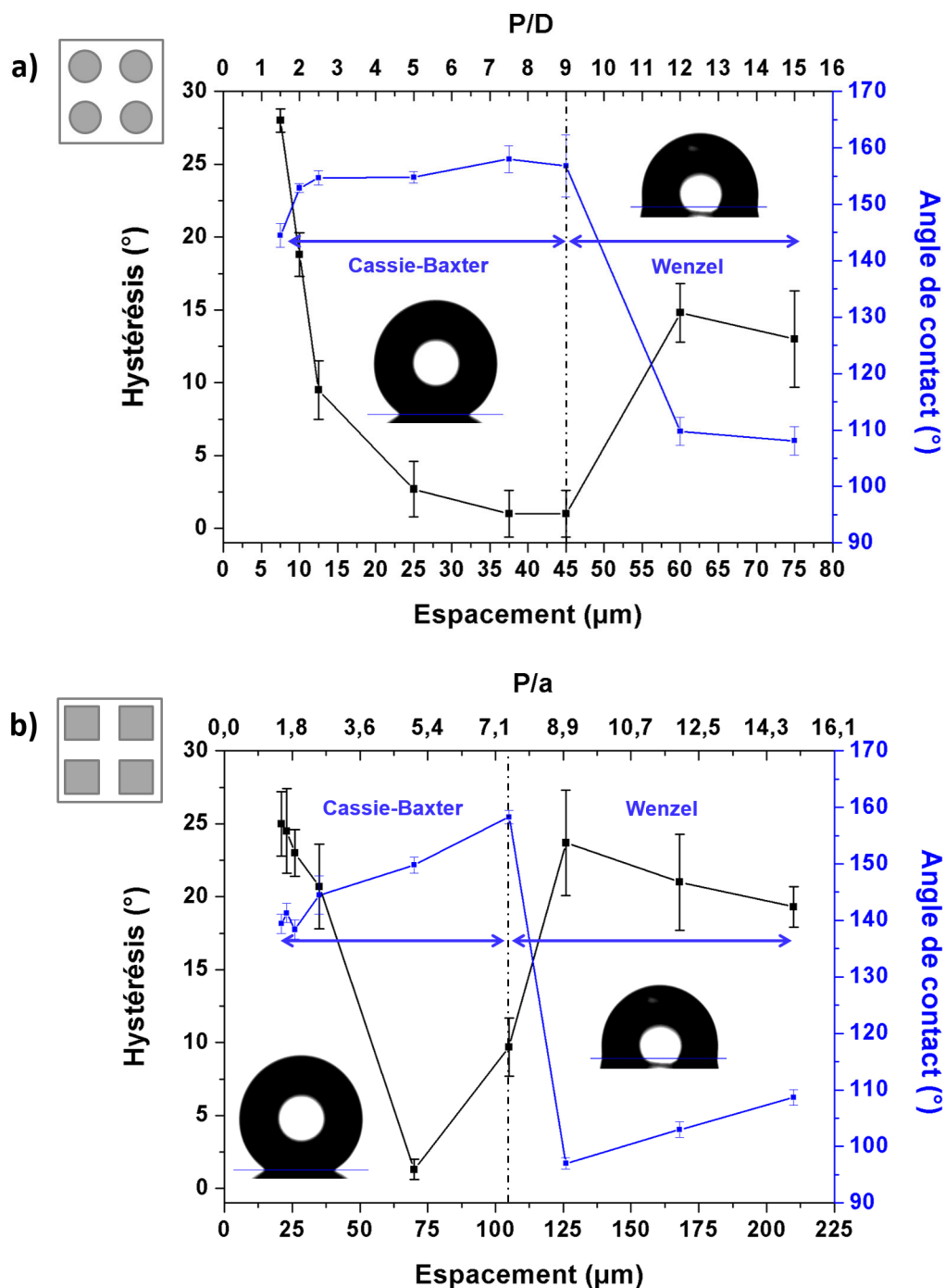


Figure 4.5.2 – Evolution de l'hystérésis en fonction de l'espacement entre les plots ( $P$ ) ou du ratio entraxe/dimension du plot –  $P/D$  (entraxe/diamètre du plot) ou  $P/a$  (entraxe/arrête du plot) – pour les surfaces microstructurées revêtues d'une monocouche d'OTS (courbe noire) : (a) pour la première série d'échantillons ( $D = 5 \mu\text{m}$ ), (b) pour la deuxième série d'échantillons ( $a = 14 \mu\text{m}$ )

augmentation de la pression de contact sur le plot sollicité.

En résumé, il apparaît que pour nos surfaces et nos niveaux de sollicitation, la pression de contact reste relativement indépendante de la microstructuration car l'effet de la microstructure est compensé par la composante d'adhésion. Ainsi, dans le domaine de Cassie-Baxter – *ie*, densité de plots importante – la diminution de la pression de contact par densification est compensée par une augmentation de la composante adhésive [35] alors que dans le domaine de Wenzel – densité de plots faible – l'augmentation de la pression de contact est compensée par l'absence de composante adhésive.

Etudions les propriétés nanotribologiques de ces surfaces.

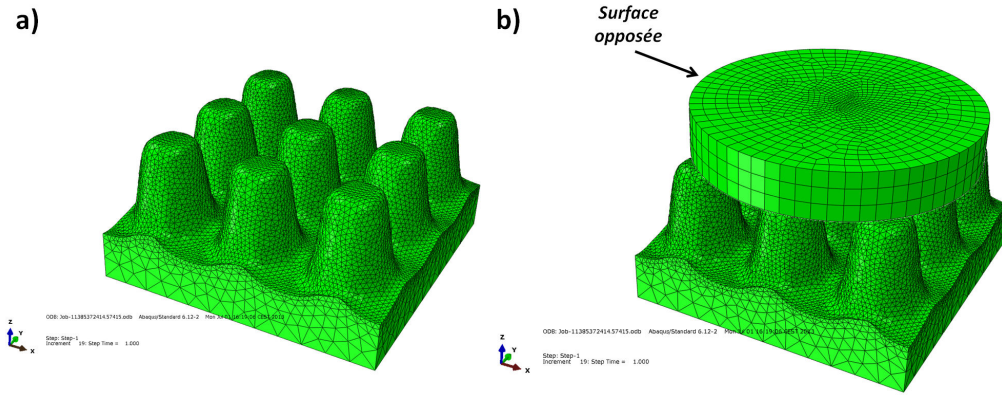


Figure 4.6.1 – Images de la surface maillée (a) générée à l'aide d'une routine C++ ( $D : 5\mu\text{m}$ ,  $P : 7,5\mu\text{m}$ ,  $H : 10\mu\text{m}$ ) et de la surface opposée (b) qui correspond à l'aire de contact entre la bille et la microstructure ( $\phi : 1,5\text{ mm Si}_3\text{N}_4$ )

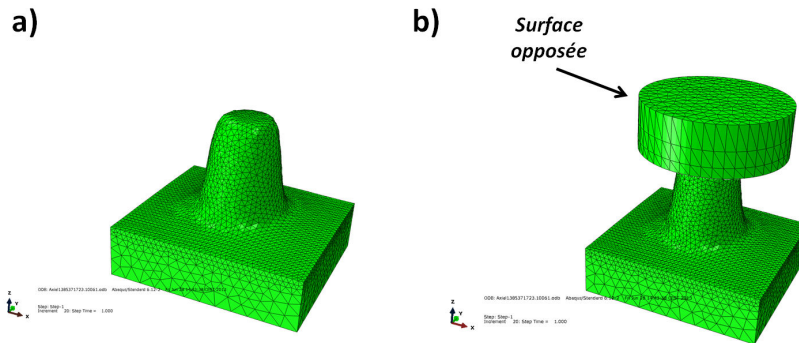


Figure 4.6.2 – Images de la surface maillée (a) générée à l'aide d'une routine C++ ( $D : 5\mu\text{m}$ ,  $P : 75\mu\text{m}$ ,  $H : 10\mu\text{m}$ ) et de la surface opposée (b) qui correspond à l'aire de contact entre la bille et la microstructure ( $\phi : 1,5\text{ mm Si}_3\text{N}_4$ )



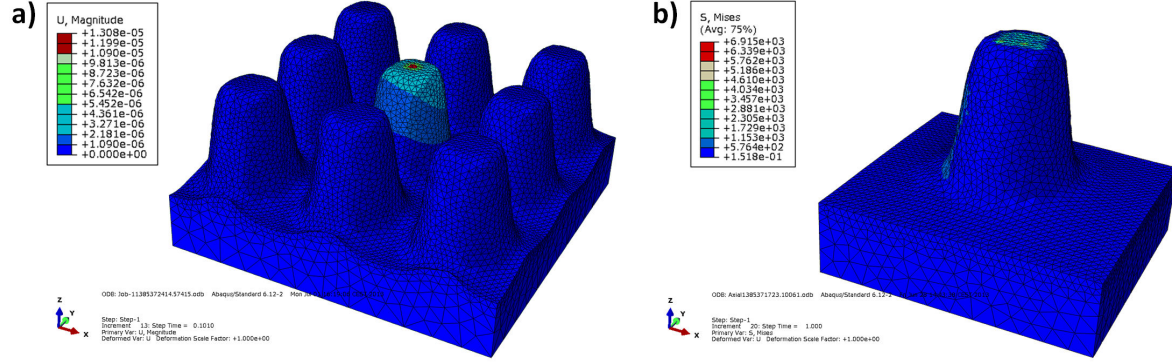


Figure 4.6.3 – Simulation numérique par éléments finis sous une faible charge de 3 mN (a) et observations des contraintes au sein du plot (b)

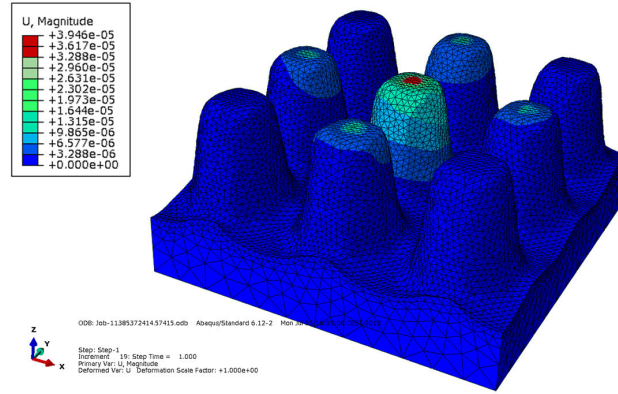


Figure 4.6.4 – Simulation numérique par éléments finis pour une charge normale de 3mN. En présence d'une composante adhésive de 2 mN, le nombre de plots sollicités augmente

## 4.7 Propriétés nanotribologiques des architectures multi-échelles

### 4.7.1 Influence de l'entraxe et de la pression de contact sur le comportement tribologique

L'influence l'entraxe a été étudiée sur les plots de Si(111) revêtues d'OTS contre une bille en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 1,5 mm de diamètre, dans les conditions expérimentales suivantes :

- charge normale de 3 mN (Pression de contact = 0,259 GPa) ;
- taux d’humidité relative de 35% ;
- vitesse de glissement de 1 mm.s<sup>-1</sup> ;
- distance totale de glissement de 0,2 m (soit 100 cycles).

Les figures 4.7.1 et 4.7.2 montrent l’évolution du coefficient de frottement en fonction de l’entraxe entre les plots, pour la série 1 (fig. 4.7.1) puis la 2 (fig. 4.7.2). Quelle que soit la série étudiée, deux comportements tribologiques différents sont observés en fonction de l’entraxe entre les plots. Ils sont indépendants de la transition entre les domaines de Cassie-Baxter et Wenzel. La transition est observée pour  $P = 12,5 \mu\text{m}$  ( $P/D = 2,5 \mu\text{m}$ ) et  $P = 12,5 \mu\text{m}$  ( $P/a = 2,5 \mu\text{m}$ ) respectivement pour la première et pour la deuxième série. Cette transition est associée à une augmentation du coefficient de frottement de 0,09 à 0,15. Ces résultats montrent que le comportement tribologique est relativement indépendant de la microstructure. Ainsi, ces évolutions semblent uniquement provenir de la variation de la pression de contact due à l’effet combiné de la composante adhésive et de la densité de plots, comme mentionné dans la section précédente. Ces observations sont valables tant que la pression de contact ne dépasse pas un seuil critique qui dépend lui-même du type de microstructure (cf. figure 4.7.3 et tableau 4.3). Au-delà de ce seuil de pression, les plots sont cisailés à la base comme le montre la figure 4.7.4, en accord avec les simulations (cf. figure 4.6.3.b).

De manière à modifier la composante adhésive, par augmentation des forces capillaires, des essais ont été réalisés sous différents taux d’humidité.

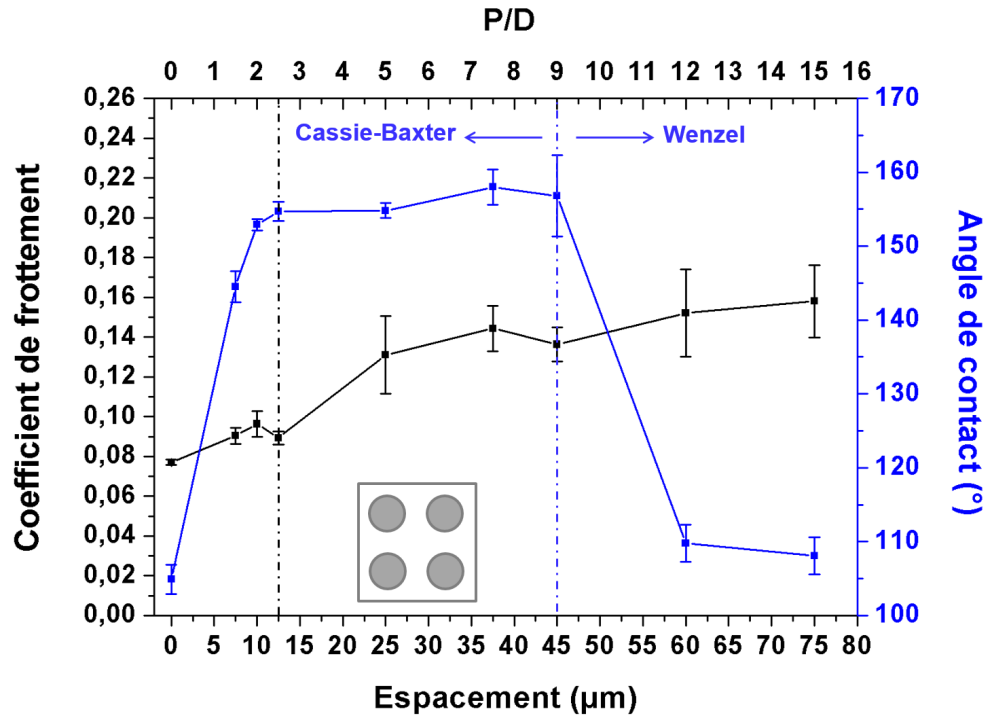


Figure 4.7.1 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l’entraxe entre les plots ou du ratio entraxe/dimension du plot ( $P/D$ ) pour la série 1 ( $D = 5 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 3 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi 1,5 \text{ mm}$ )

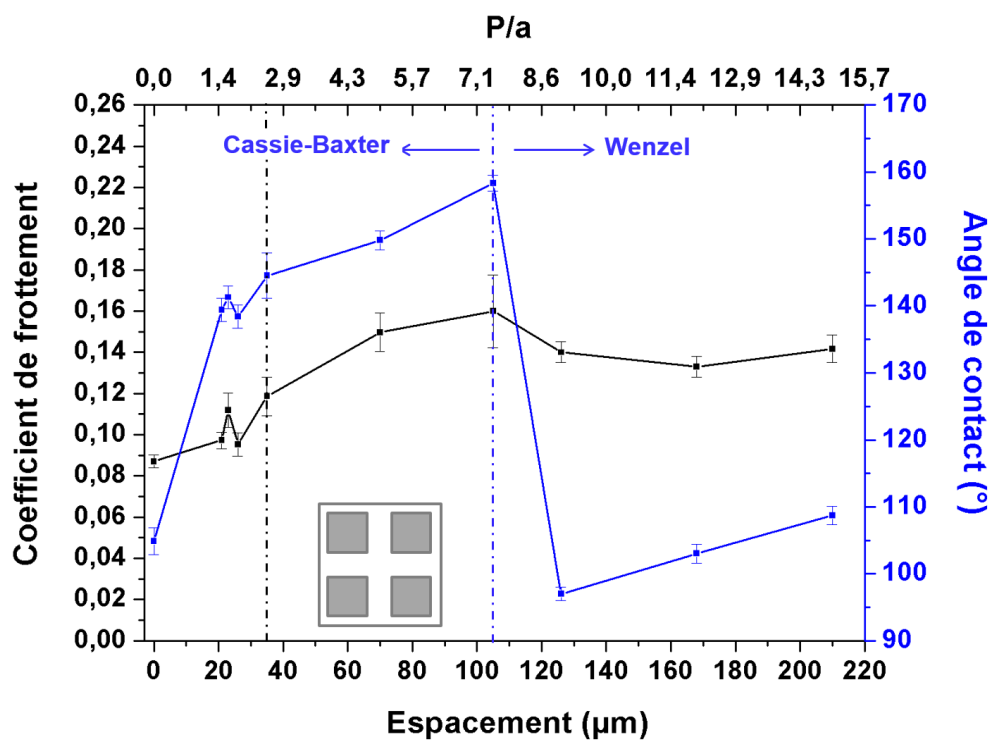


Figure 4.7.2 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'entraxe entre les plots ou du ratio entraxe/dimension du plot ( $P/a$ ) pour la série 2 ( $a = 14 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 3 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi 1,5 \text{ mm}$ )

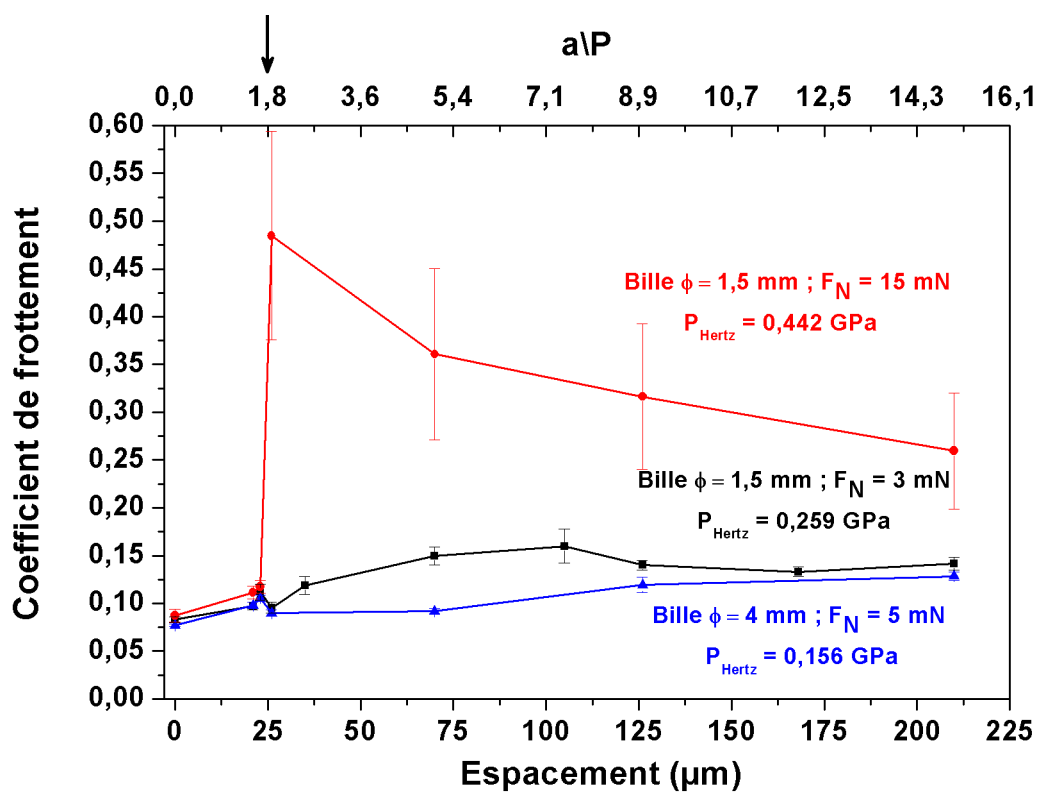


Figure 4.7.3 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la charge et de la contrainte appliquée pour la série 2 ( $a = 14 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ,  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ )

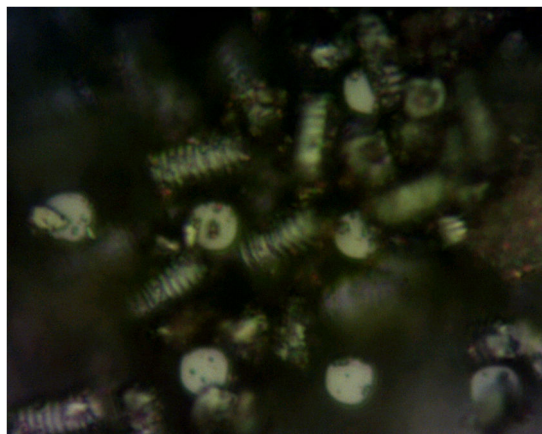


Figure 4.7.4 – Observation au microscope optique ( $X 100$ ) d’une surface microstructurée fonctionnalisée de la série 1 ( $D = 5 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ,  $P = 7,5 \mu\text{m}$ ), après frottement ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 15 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi 1,5 \text{ mm}$ )

Charge appliquée (mN)	3	15	5
Diamètre de la bille (mm)	1,5	1,5	4
Pression de Hertz (GPa)	0,259	0,442	0,156
Rayon de contact ( $\mu\text{m}$ )	2,35	4,02	3,87
Aire de contact ( $\mu\text{m}^2$ )	17,4	50,9	47

Tableau 4.3 – Pression de contact et aire de contact calculées en fonction de la charge appliquée et de la taille de la bille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

#### 4.7.2 Influence du taux d’humidité relative sur le comportement tribologique

La figure 4.7.5 montre l’évolution du coefficient de frottement pour différents taux d’humidité : air sec, HR = 35 % et 65%, pour les deux séries de microstructures. Afin d’éviter tout grippage par cisaillement des plots, la charge normale a été fixée à 3 mN. L’influence du taux d’humidité sur le coefficient de frottement n’est pas très significative pour l’ensemble des microstructures étudiées du fait de l’hydrophobicité des surfaces. Le frottement augmente d’autant plus que les surfaces sont moins hydrophobes. La présence d’une pellicule d’eau sur la surface peut alors provoquer des dissipations visqueuses que ne compensent plus les effets de la microstructure (HR = 65%, domaine de Wenzel).

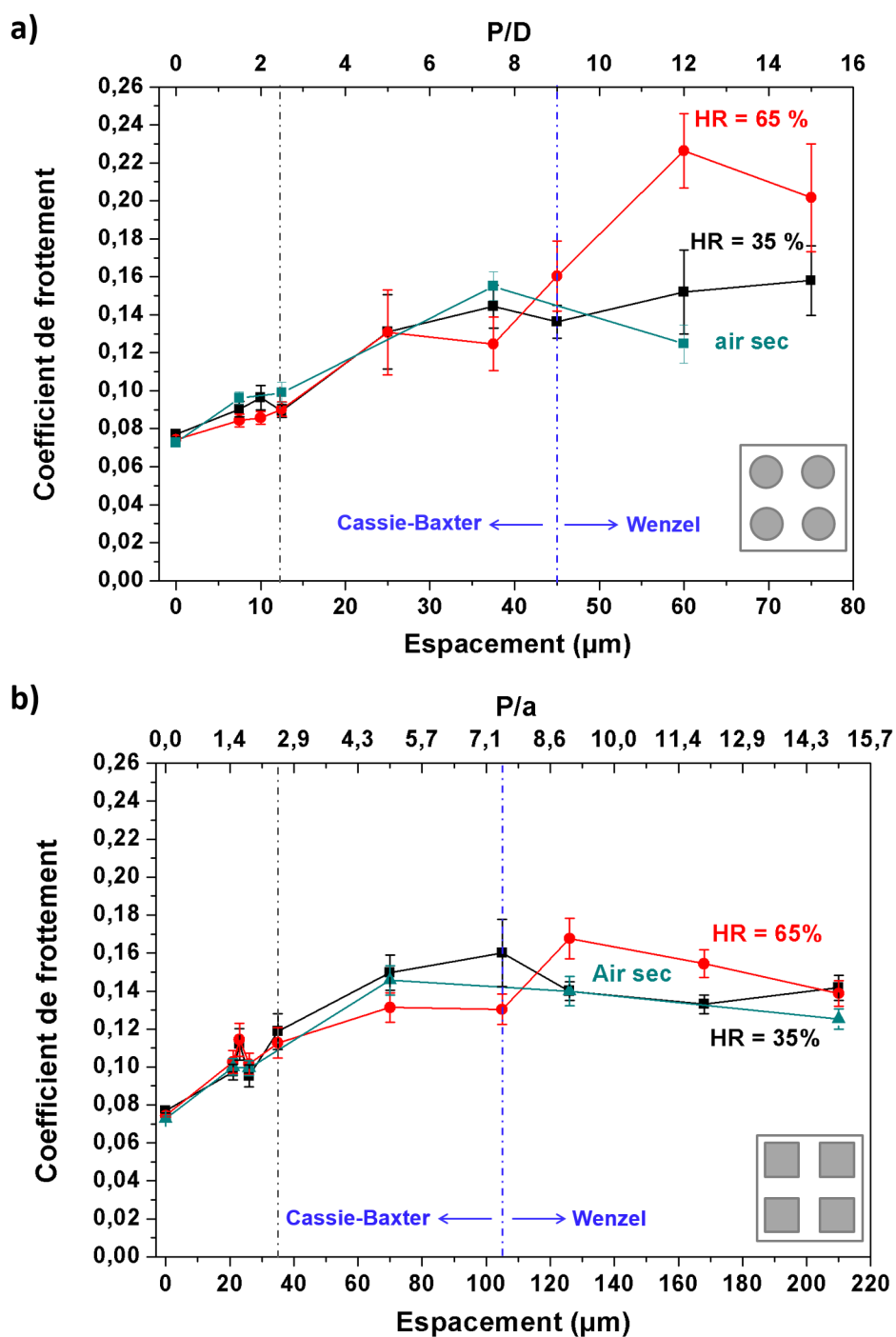


Figure 4.7.5 – Evolution du coefficient de frottement pour différents taux d'humidité : air sec, HR = 35 % et 65% : a) pour la série 1 ( $D = 5 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ), b) pour la série 2 ( $a = 14 \mu\text{m}$ ,  $H = 10 \mu\text{m}$ ) ( $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 3 \text{ mN}$ ,  $d_t = 0,2 \text{ m}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  1,5 mm)

### 4.7.3 Influence de la distance totale de glissement

La figure 4.7.6 montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement d'une monocouche d'OTS greffée sur les substrats de Si(111) microstructurés. Les essais sont réalisés sur les surfaces les plus denses de chaque série (Bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de 1,5 mm de diamètre,  $\text{HR} = 35\%$ ,  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $F_N = 3 \text{ mN}$ ). Quelle que soit la série étudiée, les essais tribologiques conduisent à une destruction de la microstructure par cisaillement brutal des plots après dégradation progressive de la monocouche. Cette usure est d'autant plus rapide que la surface des plots est réduite – ie, que leur rigidité est la plus faible.

Sur une distance de glissement importante, ces microstructures montrent une certaine fragilité. Afin d'y remédier, une solution consiste à inverser le motif lors de la gravure.

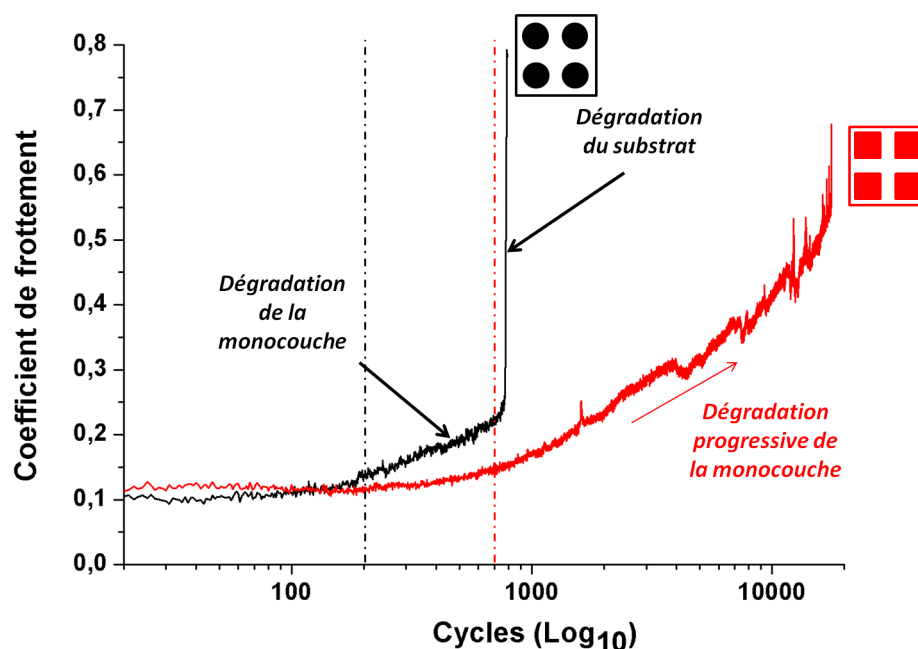


Figure 4.7.6 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des surfaces des séries 1 (courbe noire : plots de  $5 \mu\text{m}$  ;  $P = 7,5 \mu\text{m}$  ;  $H = 10 \mu\text{m}$ ) et 2 (courbe rouge : plots de  $14 \mu\text{m}$  ;  $P = 21 \mu\text{m}$  ;  $H = 10 \mu\text{m}$ ) possédant la plus grande densité de plots ( $F_N = 3 \text{ mN}$  ;  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  1,5 mm)

## 4.8 Propriétés nanotribologiques des architectures multi-échelles inversées

A partir du masque initial, des microstructures présentant un motif inversé (cf. figure 4.8.1) ont été réalisées par DRIE : les plots deviennent des cavités et inversement. Le tableau 4.4 présente le comportement tribologique des surfaces inversées de la série 1 pour les microstructures extrêmes. On constate une inversion du comportement tribologique. La rigidité augmente avec l'entraxe tout en conservant des propriétés hydrophobes. Cependant, la superhydrophobie est

perdue car la microstructure reste dans le domaine de Wenzel. Ces résultats prouvent qu'il est possible de contrôler le frottement indépendamment des modèles de mouillabilité. Une alternative plus simple à ces surfaces gravées par DRIE pourrait être obtenue par impression d'une nanostructure chimisorbée sur un substrat poli (soft-lithography by micro-contact printing).

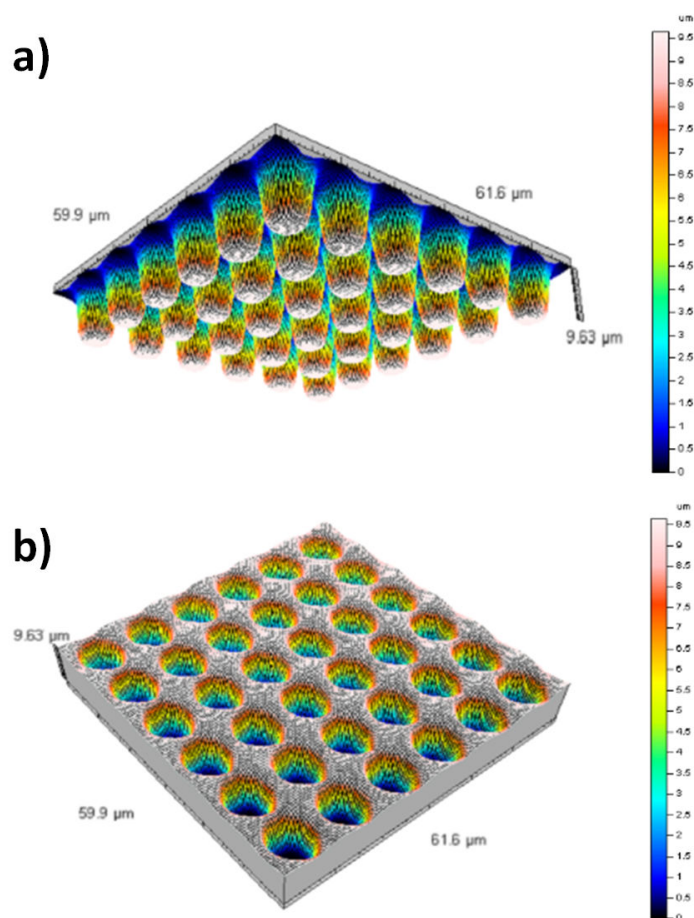


Figure 4.8.1 – Images de motifs cylindriques d'une surface microstructurée (a) et d'une surface présentant un motif inversé (cavité) (b) réalisées par profilométrie interférométrique en lumière blanche



Echantillon	Angle de contact (°)	Coefficient de frottement
C18/Si(111) poli	$104,9 \pm 0,5^\circ$	$0,077 \pm 0,0015$
Si(111) microstructuré (D = 5µm, P = 7,5 µm)	$118,7 \pm 2^\circ$	$0,12 \pm 0,007$
Si(111) microstructuré (D = 5µm, P = 75 µm)	$98,5 \pm 1^\circ$	$0,092 \pm 0,003$

Tableau 4.4 – Comparaison des coefficients de frottement des microstructures revêtues d’OTS présentant un motif inversé

## 4.9 Nanostructure par micro-contact printing (µ-CP)

Comme nous venons de le voir, la fragilité des plots est le principal inconvénient de la microstructuration DRIE. Comme les résultats tribologiques sont indépendants des modèles de mouillabilité (voir section 4.7), il est possible de diminuer la hauteur des plots pour améliorer leur résistance mécanique. Lorsque le plot est infiniment petit, le motif obtenu correspond à ce que l’on pourrait obtenir par micro-contact printing (cf. figure 4.9.1). L’avantage de cette dernière technique est d’éviter l’étape de gravure en salle blanche. Ce procédé de nano-impression utilise un moulage présentant un motif nanométrique réalisé à partir de composés polymères. En fonction du polymère employé, ce moulage peut servir à fabriquer d’autres répliques ou être utilisé, comme timbre pour le transfert de motifs. Cette dernière application est employée pour le dépôt de composés chimiques. Elle est simple, facile à mettre en œuvre et permet de transférer des molécules par contact entre les motifs topographiques du timbre et le substrat.

Dans cette section, nous étudierons le comportement tribologique de l’OTS greffée par µ-CP sur Si(100) et Si(111). Ces résultats seront comparés à ceux obtenus pour les monocouches continues déposées sur substrat poli ( voir chapitre 3) et pour les surfaces multi-échelles précédentes (cf. section 4.7).

### 4.9.1 Principe de la méthode de micro-contact printing (µ-CP)

La lithographie par encrage moléculaire ou micro-contact printing (µ-CP) [87, 173, 208, 209] permet de fonctionnaliser une surface (généralement en or ou en silicium) avec une résolution inférieure à 100 nm. Le principe de la technique est repris sur la figure 4.9.1.

Après avoir créé un moule (master) par photolithographie, la première étape consiste à réaliser la réplique de ce dernier, à l’aide d’un élastomère (PDMS). Le tampon (ou timbre) ainsi réalisé est alors enduit d’une « encre » à base de molécules s’organisant en monocouche (self-assembled monolayers (SAMs)), puis posé directement sur la surface du substrat pour l’étape d’impression. Les molécules se greffent à la surface pour former une monocouche auto-assemblée reproduisant le motif présent sur le tampon. Le PDMS est le polymère le plus utilisé en lithographie douce [87, 173, 208]. Ses propriétés chimiques et mécaniques lui confèrent une grande élasticité, ce qui permet un bon contact entre le polymère et le substrat ainsi qu’une bonne reproductibilité des dépôts à réaliser. Le polymère siloxane commercial, sylgard 184 (Dow Corning), a été choisi pour le moulage et la réalisation des répliques. Il est constitué de

deux composants :

- un prépolymère vinylique liquide ;
- un agent durcissant constitué d'un réticulant hydrosilane contenant un catalyseur au platine [87].

Le timbre a été créé par thermo-réticulation en mélangeant la base et l'agent durcissant avec un rapport en poids de 10 : 1. Une étape de dégazage est nécessaire pour éliminer les bulles créées dans le mélange. Le PDMS est ensuite versé sur le substrat à répliquer et laissé à durcir pendant 24 h à 25°C (figure 4.9.1).

Les wafers de silicium sont nettoyés en suivant la procédure décrite au paragraphe 2.1.2.1 du chapitre 2. Le timbre en PDMS est nettoyé par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 5 min puis enduit de la solution d'encrage (OTS à 0,4 wt % dans le toluène). Il est, ensuite, séché par un flux d'azote puis directement posé sur la surface du substrat pendant 15 secondes. Les molécules se greffent à la surface pour former une monocouche auto-assemblée reproduisant le motif présent sur le tampon. Les substrats fonctionnalisés sont ensuite rincés avec du toluène, de l'éthanol absolu (99,9%) et de l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés absorbées physiquement.

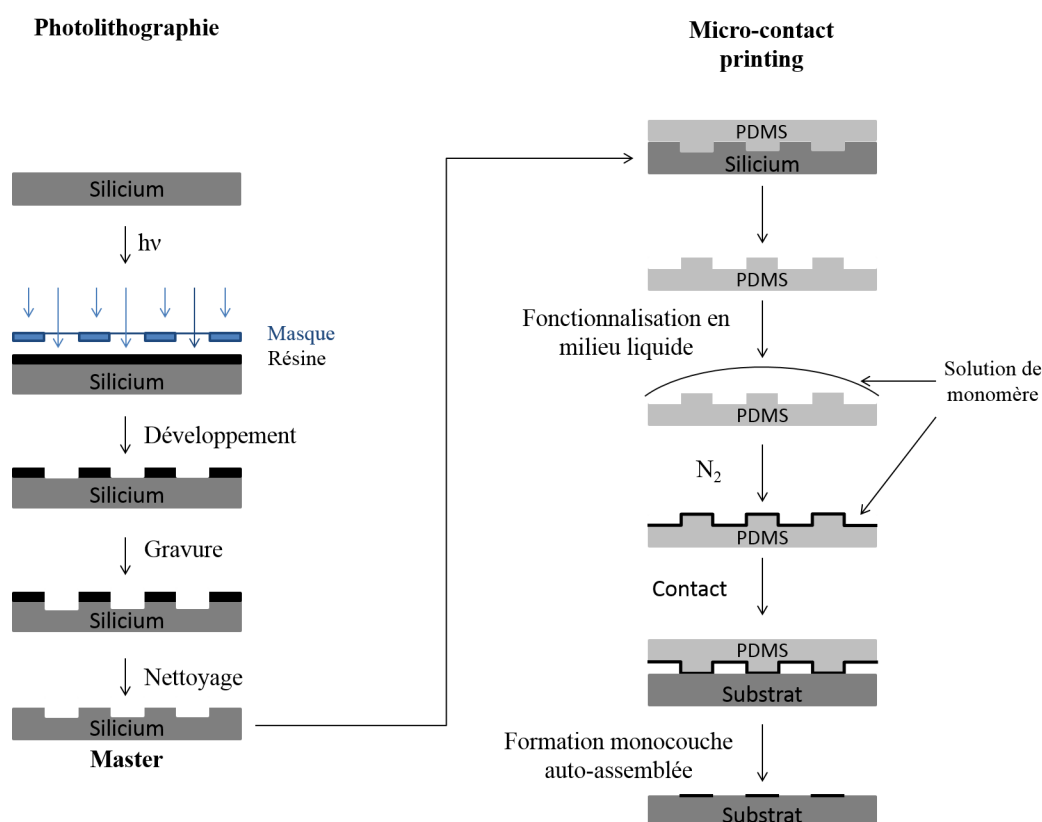


Figure 4.9.1 – Schéma du principe de Micro-Contact Printing

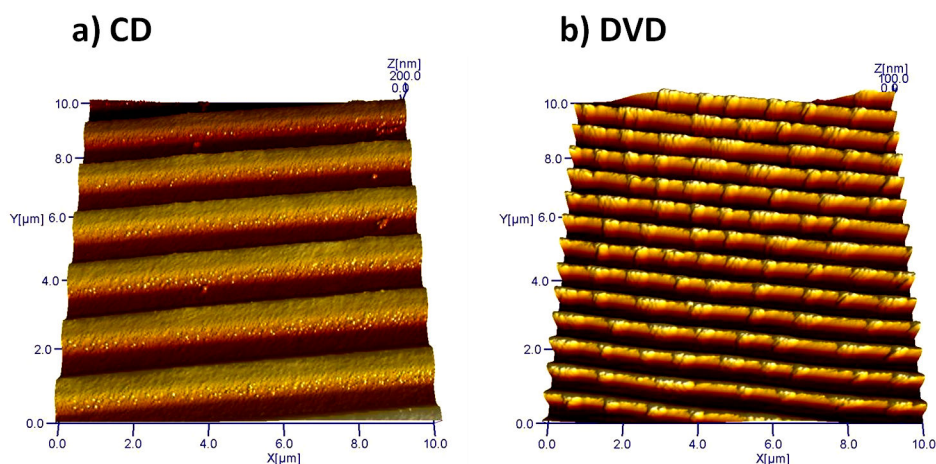


Figure 4.9.2 – Images AFM de la structure : (a) d'un CD (largeur spirale : 600 nm,  $P$  : 1,6  $\mu\text{m}$ ,  $H$  : 200 nm) et (b) d'un DVD (largeur spirale : 320 nm,  $P$  : 740 nm,  $H$  : 100 nm). Le DVD possède une structure plus fine que le CD [20]

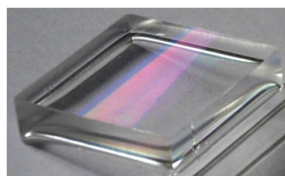


Figure 4.9.3 – Photo d'une réplique de DVD en PDMS : l'irisation confirme la présence de la nanostructure

## 4.9.2 Nanostructures de base – CD et DVD

Nos nanostructures de base sont des répliques de celles présentes sur des CD et DVD vierges. Notre choix s'est porté sur ces deux surfaces car elles sont à la fois standardisées et bon marché. Ces nanostructures correspondent aux motifs périodiques en spirale représentés en figure 4.9.2.a et b montrant que la structure du DVD est deux fois plus fine que celle du CD. A titre d'exemple, la figure 4.9.3 représente la réplique en PDMS du DVD.

## 4.9.3 Caractérisation des surfaces

Comme précédemment, les propriétés des monocouches d'OTS déposées par  $\mu$ -CP ont été caractérisées par sonde Kelvin, mouillabilité, infrarouge et AFM.

### 4.9.3.1 Modification des propriétés physico-chimiques des surfaces

Les analyses par sonde Kelvin (figure 4.9.4) montrent que la DPC est comprise entre la valeur mesurée sur un wafer revêtu par une monocouche en phase vapeur et celle du wafer

de référence. Cette différence de potentiel peut ici s'expliquer par le fait que les monocouches réalisées par  $\mu$ -CP sont discontinues – et dépendantes du motif du timbre – contrairement à celles réalisées en phase vapeur. Par conséquent, la sonde Kelvin donne des informations concernant à la fois la discontinuité et l'épaisseur de la monocouche déposée.

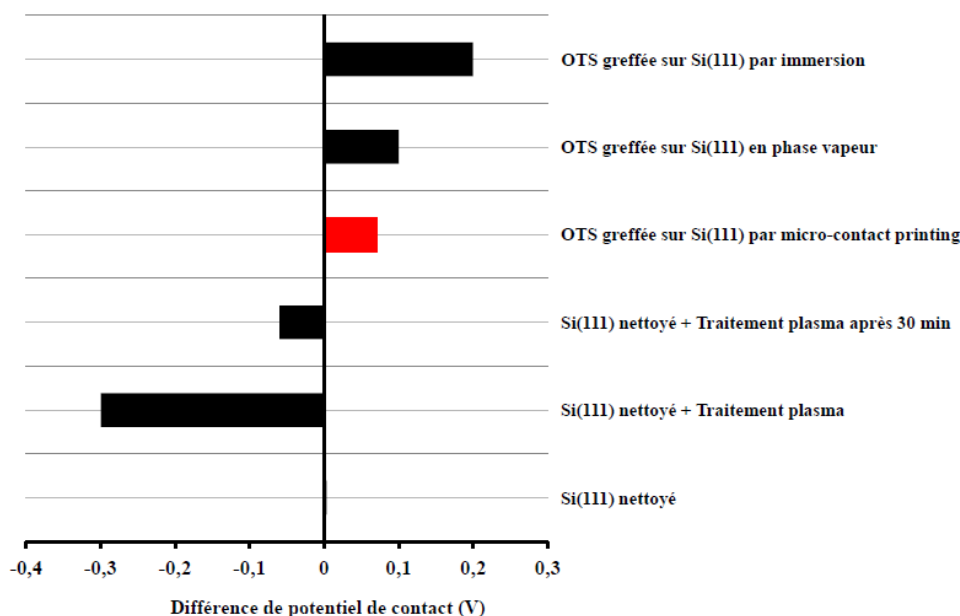


Figure 4.9.4 – Analyses d'échantillons de Si(111) à l'aide d'une sonde Kelvin

Le tableau 4.5 regroupe les valeurs d'angle de goutte obtenues en fonction de la nanostructure répliquée. Toutes les valeurs sont supérieures à  $90^\circ$ , ce qui confirme la présence de l'OTS sur la surface. Lorsque la nanostructure est très dense (DVD), l'angle de contact tend vers celui de la monocouche continue (cf. tableau 3.1 du chapitre 3). Au contraire, lorsque la nanostructure est plus espacée (CD), l'angle de goutte diminue. Ces résultats concordent avec ceux obtenus avec la sonde Kelvin : la diminution de l'angle de goutte peut être attribuée à l'influence du motif du substrat.

	Si(100)	Si(111)
Monocouche C18	$104,9 \pm 2^\circ$	$104 \pm 2^\circ$
Réplique CD	$95,3 \pm 1,5^\circ$	$97,5 \pm 2,9^\circ$
Réplique DVD	$101,8 \pm 2^\circ$	$104,3 \pm 1,1^\circ$

Tableau 4.5 – Mesures de l'angle de goutte sur différents substrats de silicium

### 4.9.3.2 Qualité du greffage et homogénéité du dépôt

La qualité du greffage est vérifiée par spectroscopie IRRAS. Comme mentionné lors de l'analyse des monocouches en phase vapeur, l'appareil n'a pas la résolution permettant de détecter la monocouche. La discontinuité et l'homogénéité des monocouches d'OTS ont été étudiées par AFM. Les images topographiques (figure 4.9.5.a) et en phase (figure 4.9.5.b) montrent les motifs périodiques greffés sur la surface : une alternance de zones revêtues d'OTS (structure mushroom) et de zones non revêtues (silicium). Ceci est en accord avec les observations d'Arslan *et al.* [210] et celles de Perl *et al.* [87] expliquant que la méthode  $\mu$ -CP conduit à la chimisorption spontanée des molécules à la surface du substrat.

Les monocouches d'OTS obtenues par cette méthode seront dorénavant nommées monocouches discontinues par contraste avec les monocouches continues observées sur les substrats polis (cf. chapitre 3).

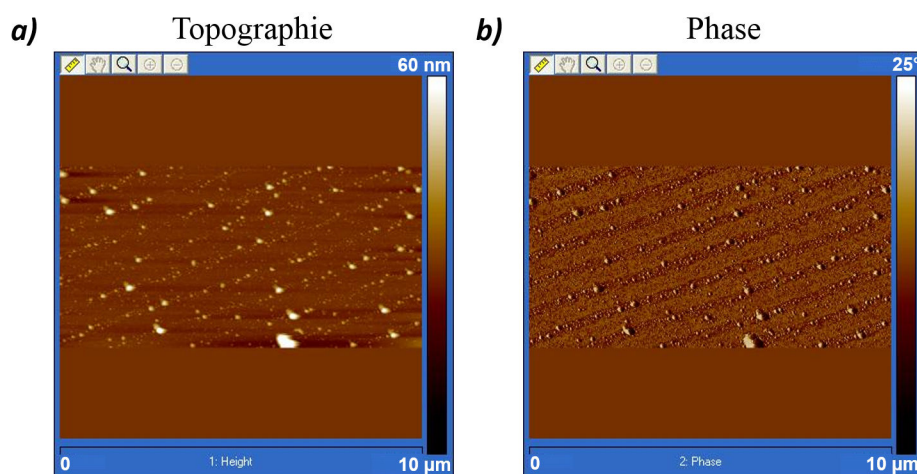


Figure 4.9.5 – Images AFM d'une monocouche de C18 hétérogène déposée sur Si(111), en topographie (a) et en phase (b), observées en mode tapping (zones revêtues : 320 nm, zones non revêtues : 450 nm)

### 4.9.4 Propriétés nanotribologiques des surfaces discontinues

La figure 4.9.6 montre les évolutions du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour différentes surfaces discontinues présentant différents motifs (traits pointillés) :

- une surface de silicium revêtue d'OTS par  $\mu$ -CP à l'aide de la réplique du CD ;
- deux surfaces de silicium revêtues d'OTS par  $\mu$ -CP présentant les mêmes motifs que les surfaces microstructurées.

Les surfaces discontinues présentent des comportements en frottement bien meilleurs que les surfaces microstructurées revêtues d'OTS étudiées à la section 4.7. Ceci est représenté dans la figure 4.9.6 en traits pleins. Le coefficient de frottement reste stable et faible même pour des pressions de contact plus importantes. Il est à noter que toutes les surfaces revêtues

d'une monocouche discontinue ont un comportement tribologique similaire quelle que soit le motif réalisé et l'orientation cristallographique du substrat de silicium. Ce comportement est probablement lié à la taille de la bille qui génère une aire de contact supérieure à l'espacement entre les motifs. Ceci est confirmé par la courbe en pointillés rouges qui présente les motifs les plus espacés et le frottement le plus faible. Il faudra adapter le motif en fonction de la taille du frotteur et de la pression appliquée.

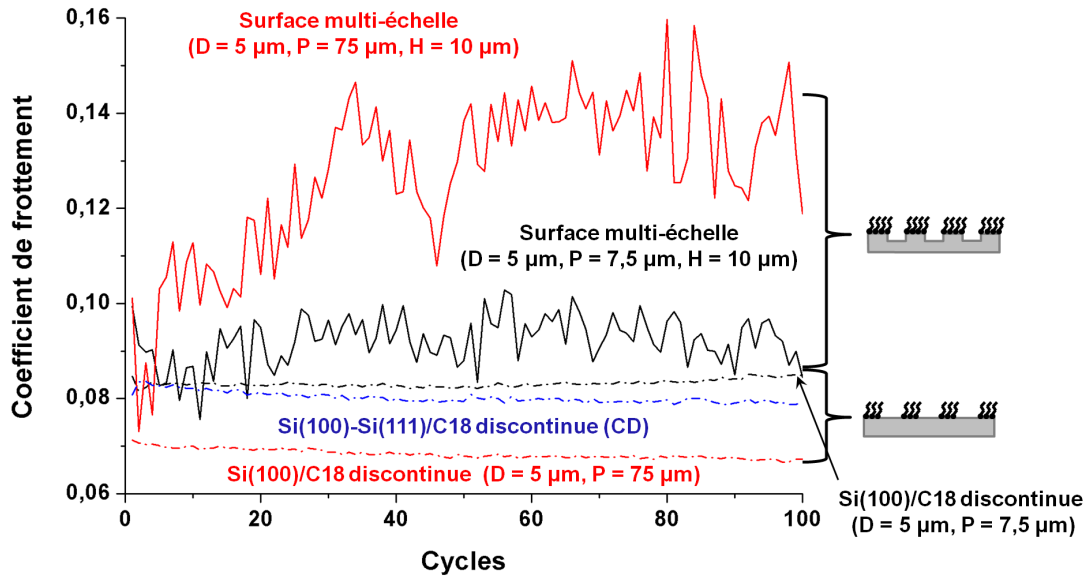


Figure 4.9.6 – Evolution du coefficient de frottement de monocouches d'OTS discontinues greffées sur des wafers polis de Si(100)/Si(111) (bille  $Si_3N_4$  :  $\phi = 4$  mm,  $v = 1$  mm.s<sup>-1</sup>,  $F_N = 70$  mN,  $d = 0,2$  m soit 100 cycles,  $HR = 35\%$ ) et de deux surfaces multi-échelles composées de motifs cylindres ( $D = 5$  µm ;  $P = 7,5$  et  $75$  µm ;  $H = 10$  µm, courbe noire et rouge) ( $F_N = 3$  mN ;  $v = 1$  mm.s<sup>-1</sup>, bille :  $Si_3N_4$   $\phi$  1,5 mm). Le comportement des monocouches discontinues greffées sur Si(111) est similaire à celui observé sur Si(100).

Le comportement des monocouches discontinues est ensuite comparé à celui des monocouches continues déposées sur substrat poli (figure 4.9.7). Là encore, le coefficient de frottement est indépendant du motif réalisé lorsque le nombre de cycle est relativement faible. Vu la taille de l'aire de contact sous la bille, tout se passe comme si la couche était continue pour les motifs nanométriques (CD et DVD). Voyons ce qu'il en est pour un nombre de cycles plus important.

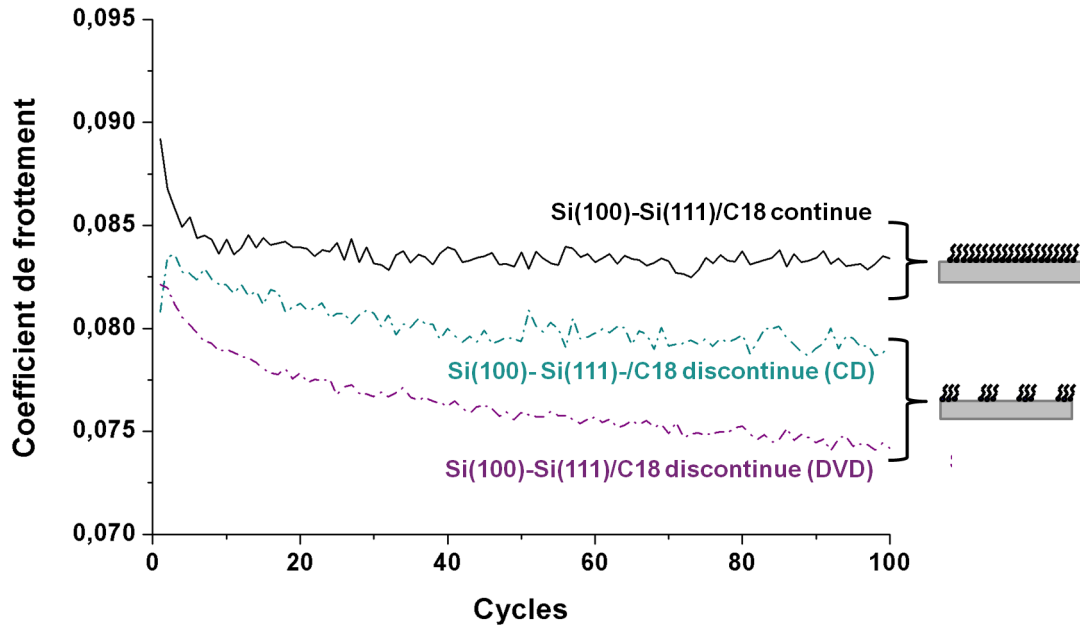


Figure 4.9.7 – Evolution du coefficient de frottement de monocouches d’OTS (discontinue et continue) greffées sur des wafers polis de Si(100) et Si(111) (bille  $\text{Si}_3\text{N}_4$  :  $\phi = 4 \text{ mm}$ ,  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $d = 0,2 \text{ m}$  soit 100 cycles,  $HR = 35\%$ )

La figure 4.9.8 compare l’évolution du comportement tribologique de monocouches discontinues et continues sur 20 000 cycles. L’effet de l’anisotropie cristallographique sur l’usure est à nouveau visible au-delà des 1000 premiers cycles. Le comportement tribologique du Si(111) revêtu est indépendant du nombre de cycles et du motif du fait de ses excellentes propriétés mécaniques et physico-chimiques (cf. tableau 1.4 du chapitre 1)[30, 34, 180]. Par contre le comportement du Si(100) se dégrade rapidement et dépend du motif de la monocouche. Une monocouche continue conduit, dès les 1000 premiers cycles, au grippage après dégradation rapide de celle-ci, alors qu’une monocouche discontinue retarde l’apparition du grippage par une dégradation plus progressive. Il ressort que l’occurrence du grippage est bien liée au motif greffé : plus les motifs sont espacés (dans la limite de l’aire de contact sous la bille) plus le seuil de grippage est repoussé vers les plus grandes distances de glissement. Dans le chapitre 3, nous avons vu que le grippage du Si(100) était dû à un cisaillement dans le substrat car la résistance de la liaison Si-Si était plus faible que celle de la liaison Si-O-Si lorsqu’elles sont étirées sous la bille. Par ailleurs il est bien connu que ces molécules sont enchevêtrées au sein des monocouches [150]. Plus la couche est dense, plus important sera le nombre de molécules impliquées dans le mécanisme d’arrachement du fait de cet enchevêtrement. Au contraire, si la couche est discontinue, avec un espacement suffisamment important pour éviter l’enchevêtrement entre les molécules des motifs voisins, le nombre de molécules impliquées dans ce mécanisme d’arrachement est alors plus faible. Cela génère une contrainte de cisaillement plus faible dans le substrat comme le montre la figure 4.9.9. Ainsi, lorsque la monocouche discontinue est endommagée, seule une petite zone est dégradée. L’arrachement des molécules ne

peut donc pas se propager aux régions voisines, car aucune interaction n'est possible entre ces molécules et celles des régions voisines. En cas d'arrachement, le grippage reste confiné sur une zone restreinte définie par le motif (cf. figure 4.9.9).

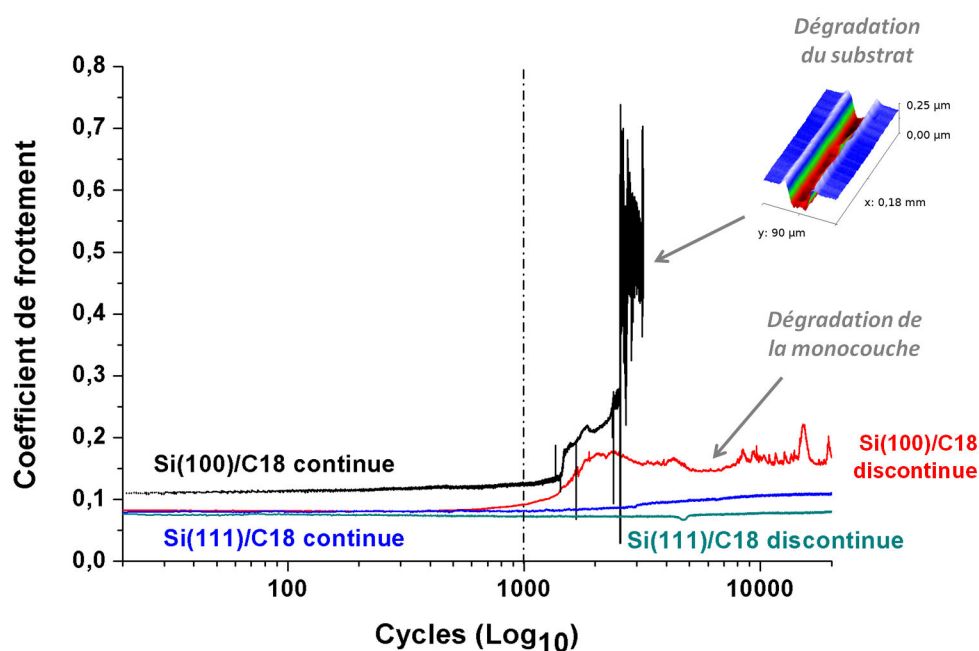


Figure 4.9.8 – Evolution du coefficient de frottement pour une longue distance de glissement, de monocouches d'OTS discontinues (réplique DVD : courbes rouge et verte) et continues (courbes noire et bleue) sur Si(100)/Si(111) poli ( $F_N = 70 \text{ mN}$ ,  $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ , bille :  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\phi$  4 mm)



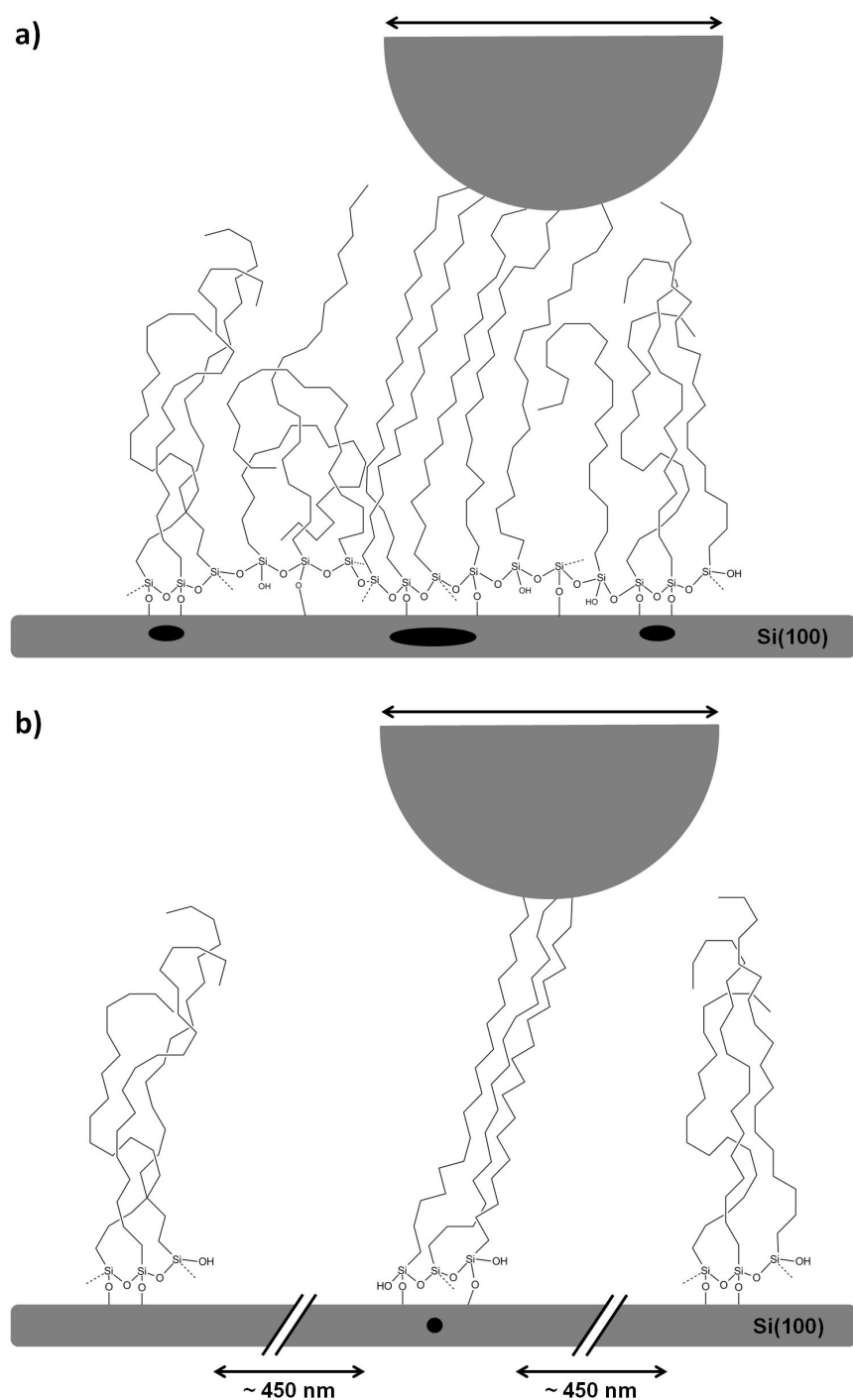


Figure 4.9.9 – Représentation schématique du comportement nanotribologique d'une monocouche continue (a) et discontinue (b) d'OTS greffée sur Si(100) poli

## 4.10 Conclusions

Dans ce chapitre, différents types de structures multi-échelles ont été réalisés et étudiés en nanotribologie : surfaces à rugosité stochastique, surfaces à plots périodiques et surfaces nano-imprimées. De cette étude, il ressort que :

- lors du dépôt par voie liquide, le temps d’immersion nécessaire pour obtenir une monocouche homogène dépend fortement de la microstructure du substrat. Ces défauts provoquent des instabilités dans le frottement et dans l’usure. Un dépôt réalisé sous vide et en phase vapeur permet d’éviter ces inconvénients en obtenant (i) des monocouches plus fines et homogènes, et (ii) des comportements tribologiques plus reproductibles ;
- pour les surfaces microstructurées par DRIE, le comportement tribologique est complètement découplé du comportement en mouillabilité. Le comportement en frottement est le fruit du couplage entre rigidité des plots et force d’adhésion, tous deux corrélés avec l’espacement entre plots ;
- des structures similaires ont été réalisées par micro-contact printing de manière à supprimer les effets de rigidité des plots. Sur de faibles distances de glissement, le comportement tribologique est indépendant du motif réalisé et du choix de l’orientation cristallographique. Sur de longues distances de glissement, l’anisotropie en frottement et usure liée à l’orientation cristallographique réapparaît. L’usure est moins importante sur les couches discontinues que sur les couches continues. En effet, le comportement du Si(100) revêtu d’une couche discontinue n’atteint pas le grippage, contrairement au Si(100) revêtu d’une couche continue. Le motif imprimé permet donc de contenir l’usure car l’endommagement du film discontinu ne peut se propager dans le substrat et aux régions voisines de la monocouche ;
- il est intéressant de noter que le comportement nanotribologique de ces couches imprimées pourraient être contrôlé localement par un stimulus thermique comme vu au chapitre 3 ;
- finalement, la sonde Kelvin apparaît comme une technique intéressante pour caractériser les monocouches – qui pourrait être une alternative plus simple à l’AFM – car elle nous renseigne à la fois sur l’épaisseur et la discontinuité du film. Il semble qu’elle pourrait donner une réponse quantitative après un étalonnage approprié (calibration sur un échantillon d’HOPG : Highly Ordered Pyrolytic Graphite).



# Conclusion générale et perspectives

## Résumé des résultats

Les applications visées dans le cadre de cette thèse relèvent du domaine des micro - nanotechnologies et concernent plus précisément les microsystèmes (MEMS). Ces derniers étant principalement à base de silicium, nous nous sommes orientés vers l'étude de ce matériau, à l'état non revêtu et après dépôt de monocouches auto-assemblées. L'objet des travaux a été d'étudier les mécanismes de frottement et d'usure :

- du matériau silicium non revêtu en fonction de son état microgéométrique et de son orientation cristallographique ;
- du matériau silicium utilisé comme substrat, présentant différentes microstructures et orientations cristallographiques, revêtu d'une monocouche d'alkyltrichlorosilane.

Les essais de tribologie ont été menés, contre une sphère en nitrure de silicium, à l'aide d'un nanotribomètre permettant de travailler dans des conditions similaires à celles que l'on rencontre dans les microsystèmes, à savoir un contact multi-aspérités et des pressions de contact de l'ordre de la centaine de MPa.

Les principaux facteurs dont on a étudié l'impact sur les propriétés tribologiques ont été :

- la topographie de surface du silicium ;
- l'orientation cristallographique du silicium : Si(111), Si(110), Si(100) ;
- la longueur de la chaîne de la molécule greffée à la surface du silicium : chaînes alkyle de 6, 8, 10, 12 et 18 atomes de carbone ;
- la technique de dépôt : dépôt par immersion et en phase vapeur.

Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- le comportement tribologique du silicium non revêtu est fortement dépendant de son orientation cristallographique. Parmi les trois orientations étudiées, le Si (111) présente le meilleur comportement aussi bien en terme de coefficient de frottement que de résistance à l'usure ;
- le comportement tribologique du silicium non revêtu est fortement dépendant de sa topographie de surface. En effet, l'anisotropie induite par l'orientation cristallographique s'estompe lorsque les échantillons testés présentent une rugosité notable (de l'ordre de la dizaine de nm) ;

- une fois revêtu d’une monocouche d’octadécyltrichlorosilane (OTS), le silicium rugueux présente à nouveau cette anisotropie tribologique. Le Si(111) s’avère être le meilleur choix comme substrat, quelle que soit sa topographie de surface ;
- l’homogénéité (degré de densification) et la fraction d’aire couverte par le film (liée à sa croissance) sur la surface polie du silicium influencent toutes les deux le comportement tribologique des monocouches de silane greffées. Ces deux paramètres sont eux-mêmes contrôlés par le temps d’immersion et l’orientation cristallographique du substrat. Là encore, le Si (111) apparaît comme le meilleur support quelle que soit l’homogénéité de la monocouche greffée ;
- les propriétés de mouillabilité et de frottement sont complètement découplées lorsque les surfaces sont revêtues d’une monocouche présentant un gradient de densification ;
- par l’action d’un stimulus extérieur comme la température du substrat, le comportement tribologique de la monocouche peut être contrôlé en temps réel ;
- en réalisant des surfaces périodiques microstructurées par DRIE et revêtues d’OTS, le comportement tribologique est principalement contrôlé :
  - d’une part, par les variations de propriétés physico-chimiques des surfaces, *i.e.*, les forces d’adhésion pour une densité de plots importante et les forces capillaires pour des densités de plots plus faibles ;
  - et d’autre part, par la fragilité de la structure ;
- la réalisation de motifs structurés à l’échelle nanométrique par nano-impression a permis de s’affranchir des problèmes de fragilité des surfaces microstructurées conduisant à l’usure prématurée des surfaces tout en conservant le contrôle du frottement.

## Perspectives

- Dans cette étude une méthode de dépôt sous vide et en phase vapeur a été mise en place, pour obtenir des monocouches plus fines et homogènes dont le comportement tribologique est plus reproductible, lorsque la microstructure des surfaces devient importante. Pour optimiser la formation et la réalisation de ces films, leur croissance sur le substrat devra être étudiée en fonction des paramètres de dépôt (temps de dépôt, pression, quantité de monomère).
- Les premiers résultats obtenus par micro-contact printing ( $\mu$ -CP) ouvre une nouvelle voie d’étude intéressante pour réaliser des surfaces nanostructurées et tribo-actives. Nous avons vu que le comportement tribologique des monocouches discontinues n’était pas influencé par l’entraxe entre les motifs du fait de l’aire de contact importante entre la bille et la surface. Il serait intéressant d’étudier ce type de motifs pour des entraxes plus importants ou avec des billes de diamètres plus faible. Un nanotribomètre utilisant un résonateur à quartz permettant d’étudier le glissement de micro- ou nanobilles sur les surfaces revêtues est en cours de réalisation au laboratoire. Il devrait permettre d’étudier le comportement tribologique de motifs périodiques dont l’entraxe est nanométrique.

- Il serait également intéressant d'étudier le comportement en frottement de motifs périodiques réalisés à partir du greffage simultané de molécules présentant des comportements tribologiques différents. Le choix des motifs et des molécules devrait donc permettre un meilleur contrôle du phénomène de stick-slip en micromanipulation.
- La simulation du comportement de couches greffées par la technique des automates cellulaires mobiles a montré son potentiel pour étudier l'endommagement des monocouches et des substrats. Son utilisation en corrélation avec les essais expérimentaux devrait être systématique pour appréhender les mécanismes dissipatifs mis en jeu à l'échelle du contact multi-aspérités. Les paramètres contrôlant les interactions entre molécules nécessaires à la simulation MCA pourront être déterminés par dynamique moléculaire en collaboration avec Monsieur Michel DEVEL de l'institut FEMTO-ST.



## Annexe A

# Nanotribologie monoaspérité

### A.1 Appareil de force de surface (SFA)

L'appareil à force de surface est le premier appareil utilisé pour les recherches en nanotribologie. Initialement imaginé par D. Tabor, R.H.S. Winterton, J.N. Israelachvili pour mesurer les forces de surface, il a été développé dans les années 1970 [64, 63].

Il permet de mesurer les forces physiques entre deux surfaces [211, 55], comme :

- les forces de Van der Waals ;
- les forces électrostatiques dans un liquide ou en phase vapeur ;
- les forces d'adhésion et de capillarités ;
- les forces d'hydratation et de solvation ;
- les interactions stériques et hydrophobiques ;
- les forces de frottement et de lubrification.

L'appareil fonctionne sur le principe suivant : une surface mobile (bille ou plan) est approchée d'une surface plane fixe afin de mesurer lors des phases d'approche et de retrait, la force d'interaction entre les deux surfaces et la distance qui les sépare. Les deux surfaces lisses sont montées en regard sur des cylindres croisés. Cette configuration permet d'obtenir un contact ponctuel ( $A_r \simeq A_a$ ). L'aire de contact et la distance de séparation entre les surfaces peuvent être mesurées par un dispositif optique ou capacitif, à une échelle de l'ordre de l'angström en ce qui concerne le dernier paramètre.

Un SFA modifié est utilisé pour réaliser des mesures tribologiques c'est-à-dire caractériser le comportement des surfaces sous cisaillement. Nous pouvons, citer par exemple, le dispositif appelé *bimorph*. Ce système assure le mouvement tangentiel de la surface inférieure. La force de friction est obtenue en mesurant la déformation du ressort vertical supportant la surface supérieure. La charge normale est appliquée sur les surfaces mises en contact et la lentille placée en partie inférieure est déplacée latéralement à une vitesse constante imposée par deux paramètres : la fréquence et l'amplitude du mouvement. Si le déplacement induit des forces de cisaillement, une déflexion du ressort vertical est observée et convertie en signal électrique [212, 21, 211].

L'inconvénient du SFA est qu'il n'est utilisable, directement, que sur des surfaces de mica. Afin de dépasser cette limite et d'étudier un plus grand nombre de surfaces, différentes approches sont utilisées comme l'évaporation de couches métalliques et d'oxydes, de revêtements de polymères... [55]



Cet appareil est utilisé pour étudier les mécanismes nanotribologiques d'un grand nombre de système comme, par exemple :

- les liquides confinés [65] ;
- les monocouches auto-assemblées [67] ;
- les polymères [65, 66].

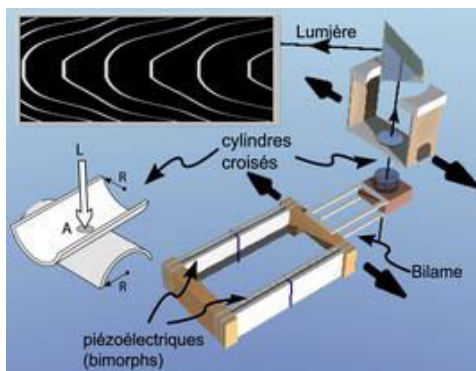


Figure A.1.1 – Schéma de principe d'un appareil à force de surface (SFA). L'interféromètre donne accès aux franges d'interférence tandis que les piézoélectriques assurent le déplacement [21]

## A.2 Microbalance à quartz (QCM)

Depuis des années, la microbalance à quartz est utilisée pour mesurer de très petites masses, de l'ordre de quelques nanogrammes à quelques microgrammes, puis a été adaptée en 1986-88 par Widom et Krim, pour mesurer le frottement à l'échelle atomique [68, 69, 70]. La QCM se compose d'un monocristal de quartz qui oscille de façon stable à haute fréquence. Un film métallique mince, qui sert d'électrode, est déposé sur sa surface (cf. figure A.2.1). Le dépôt d'un film mince monoatomique réduit la fréquence de vibration du quartz. Les changements des propriétés vibratoires du cristal de quartz révèlent la qualité de frottement de la couche déposée sur la surface sous-jacente. Plus l'amplitude de vibration est petite, plus le frottement dû au glissement du film sur le substrat est grand.

En 1991, Krim et son équipe ont utilisé la microbalance à quartz pour mesurer le frottement de monocouches de krypton glissant sur une surface d'or. Le dispositif QCM est tellement sensible que les phonons (quantum d'oscillation associé aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin) en modifient les propriétés vibratoires. Ces analyses ont montré l'existence de mécanismes phononiques de friction. Ces phonons sont excités dans les couches adsorbées sur la surface [213].

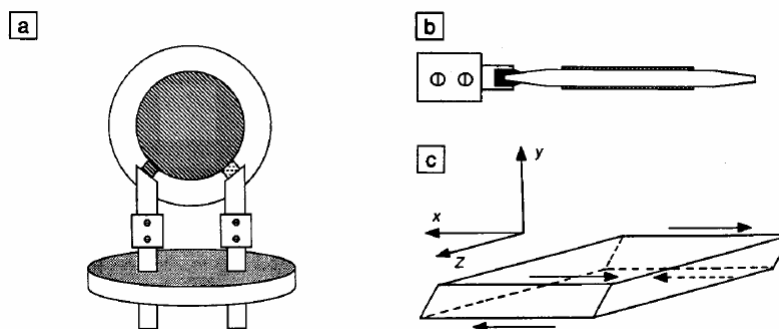


Figure A.2.1 – Schéma de la Microbalance à Quartz (QCM) : vue de la face avant (a) et de côté (b) de la QCM. La microbalance oscille en mode de cisaillement transversal (c) [22]

### A.3 Microscope à force latérale en mode friction (FFM/LFM)

Le microscope à force atomique (AFM), apparu dans les années 1980 [59], est l'un des instruments à sonde locale le plus répandu. Cet appareil permet d'étudier les nombreuses propriétés (mécaniques, électriques, topographiques, magnétiques...) d'une surface, avec une bonne résolution, aussi bien dans l'air, le vide ou dans un liquide (eau et solvants).

L'AFM possède trois modes de fonctionnement qui sont présentés sur la figure A.3.1. En modes de fonctionnement tapping et résonnant le cantilever vibre au voisinage de sa fréquence de résonance, alors qu'en mode contact, il est quasi-statique.

En mode contact, la pointe vient toucher la surface comme un palpeur, ce qui peut provoquer une usure et des déformations, à la surface des échantillons. Ce mode est souvent couplé à des mesures de frottement, d'adhésion ou de raideur de contact. Dans ce cas, les balayages de l'échantillon sont effectués perpendiculairement à l'axe du cantilever. Les forces de frottement induisent une torsion de l'extrémité du levier, détectée comme un déplacement du spot laser dans le plan horizontal. L'utilisation d'un photodétecteur à quatre cadrans permet les repérages simultanés des déviations verticales et latérales du faisceau lumineux : les deux premiers donnant accès à la topographie de la surface, les deux autres permettant de mesurer les forces de frottement (cf. figure A.3.2) [212, 2].

Les premiers essais de nanotribologie ont été réalisés en 1987, avec une pointe de tungstène balayant une surface de graphite. Mate *et al.* [60] ont observé que le frottement est influencé par la structure atomique du graphite.

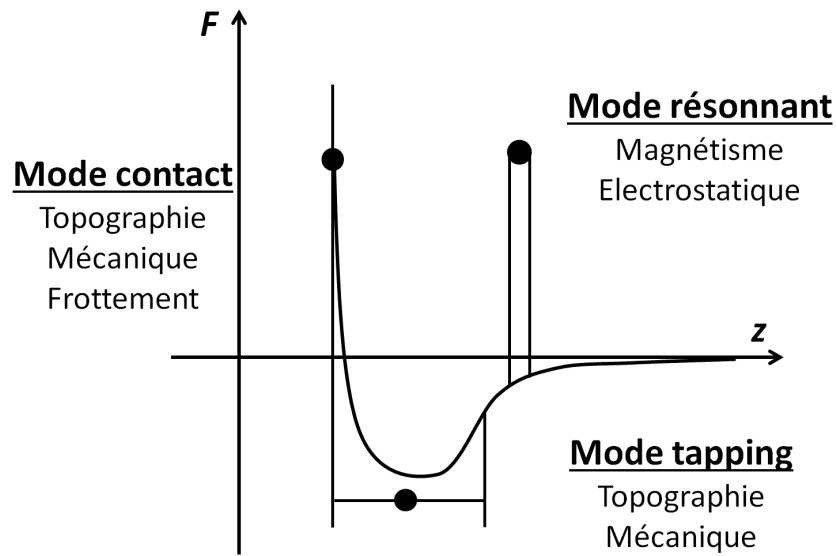


Figure A.3.1 – Représentation de la force d'interaction entre la pointe et le substrat

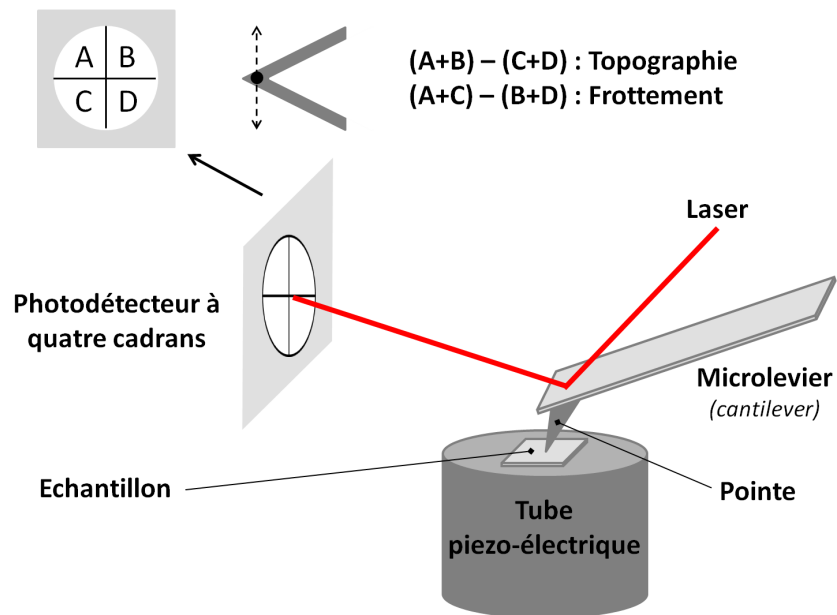


Figure A.3.2 – Principe de fonctionnement de l'AFM

## Annexe B

# Gravure ionique réactive profonde (DRIE)

### B.1 Principe de la méthode

La méthode la plus couramment utilisée en gravure profonde est le procédé Bosch, qui allie à la fois une gravure plasma et un processus de dépôt. Il correspond à une alternance de deux phases (B.1.1) : la première correspondant à une gravure chimique isotrope et ionique assistée du substrat de silicium par un gaz fluoré ( $\text{SF}_6$ ) et la seconde à la passivation des flans du silicium usiné, par un composé fluoré ( $\text{C}_4\text{F}_8$ ). Cette étape de passivation est primordiale car elle permet de conserver l'anisotropie de la gravure et ce quelle que soit l'orientation cristallographique du substrat. Les temps et les gaz utilisés lors de chaque phase sont choisis avec précision pour graver le silicium en profondeur (quelques dizaines de micromètres) avec une grande précision. Le temps de chaque cycle, la pression dans l'enceinte, le flux des gaz, le débit des gaz, la température de l'enceinte et du substrat sont des paramètres sur lesquels on peut jouer pour contrôler la gravure.

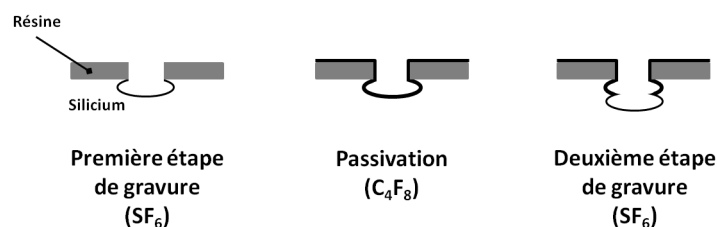


Figure B.1.1 – Procédé Bosch

### B.2 Protocole expérimental

Le nettoyage des wafers de silicium s'effectue dans un bain d'acétone puis dans un bain d'éthanol. Par la suite, ceux-ci sont plongés dans un bain piranha, mélange contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (7 : 3 v/v), afin d'éliminer tous les résidus organiques à la surface, puis rincés à l'eau déminéralisée et séchés sous flux d'azote.

Pour une bonne définition des motifs à graver nous avons opté pour une résine inversible haute résolution (la TI09-XR, commercialisée par Shipley). Le détail du procédé employé pour la gravure est donné ci-dessous :

1. étuvage du substrat à 120°C :
  - (a) durée : 10 min,
2. application d'un promoteur d'adhérence (TI Prime) :
  - (a) durée de rotation : 20 s,
  - (b) vitesse de rotation : 3500 tr/s,
  - (c) accélération : 1000tr/s,
  - (d) recuit : 120°C pendant 2 min,
  - (e) repos : 2 min,
3. enduction de la résine TI 09 XR (positive inversible) :
  - (a) durée de rotation : 30 s,
  - (b) vitesse de rotation : 1400 tr/s,
  - (c) accélération : 1000tr/s,
  - (d) recuit : 100°C pendant 1 min 20 s,
  - (e) repos : 2 min,
4. insolation :
  - (a) première insolation à 90 mJ/cm<sup>2</sup> :
    - i. recuit : 130°C pendant 1 min,
    - ii. temps de repos : 5 min,
  - deuxième insolation à 300 mJ/cm<sup>2</sup>,
5. développement à l'aide de la Base AZ 726 MIF (TMAH 2.4%) :
  - durée : 50 s,
6. vérification de l'épaisseur à l'aide d'un rugosimètre et de la résolution de la résine par microscopie,
7. réalisation de la gravure plasma (DRIE) :
  - (a) temps de gravure sur Si (100) : de 2 min 10 secondes (soit environ 10 µm),
  - (b) temps de gravure sur Si (111) de 2 min (soit environ 10 µm),
8. stripping :
  - (a) La résine est enlevée à l'aide d'un bain d'acétone (sans ultrason pour éviter d'endommager les plots). Pour éliminer le reste de résine on soumet le wafer à un traitement plasma O<sub>2</sub>.

# Bibliographie

- [1] G. Zambelli and L. Vincent. *Matériaux et contacts : Une approche tribologique*. 1998.
- [2] J. Takadoum. *Materials and surface engineering in tribology*, volume 69. Wiley, 2008.
- [3] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Collection ECHELLES - Belin, 2005.
- [4] S. Etienne, L. David, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, and J. Steinmetz. *Les matériaux de A à Z*. 2008.
- [5] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films : From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. 1991.
- [6] J.A. Zasadzinski, R. Viswanathan, L. Madsen, J. Garnaes, and D.K. Schwartz. Langmuir-blodgett films. *Science*, 263(5154) :1726 – 1738, 1994.
- [7] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4) :1533–1554, 1996.
- [8] A. Subrahmanyam and C. Suresh Kumar. *The Kelvin Probe for Surface Engineering : Fundamentals and Design*. CRC press, 2010.
- [9] Ph. Stempflié. *Tribologie des matériaux carbonés - Etude des mécanismes contrôlant la formation et la stabilisation du 3ème corps en frottement sec*. PhD thesis, Université de Haute-Alsace, 2001.
- [10] T. Coffey and J. Krim. Nanotribology. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(1) :869–877, 2004.
- [11] S.M. Spearing and K.S. Chen. Micro-gas turbine engine materials and structures. In *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-B : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 18, pages 11–18. Wiley Online Library, 1997.
- [12] R.E. Sulouff. Mems opportunities in accelerometers and gyros and the microtribology problems limiting commercialization. In Bharat Bhushan, editor, *Tribology Issues and Opportunities in MEMS*, pages 109–120. Springer Netherlands, 1998.
- [13] D.M. Tanner, N.F. Smith, L.W. Lloyd W. Irwin, W.P. Eaton, K.S. Helgesen, J.J. Clement, W.M. Miller, J.A. Walraven, K.A. Peterson, P. Tangyunyong, M.T. Dugger, and S.M. Miller. *MEMS Reliability : Infrastructure, Test Structures, Experiments, and Failure Modes*. Sandia Report - SAND2000-0091, 2000.
- [14] S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience Publication, 1981.
- [15] H. Liu, S. Fujisawa, A. Tanaka, and Y. Enomoto. Controlling and improving the micro-tribological properties of langmuir-blodgett monolayer films using an external electric field. *Thin Solid Films*, 368(1) :152 – 156, 2000.

- [16] J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. 1. formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 102(1) :92–98, 1980.
- [17] V.V. Naik, M. Crobu, N.V. Venkataraman, and N.D. Spencer. Multiple transmission-reflection ir spectroscopy shows that surface hydroxyls play only a minor role in alkylsilane monolayer formation on silica. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 0(0) :2745–2751, 0.
- [18] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétigny. *Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde*. 2006.
- [19] L. Barbieri. *Wetting properties of flat-top periodically structured superhydrophobic surfaces*. PhD thesis, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2006.
- [20] <http://mlay.chem.uga.edu/nanogallery.htm>.
- [21] J-M. Lagleize. *Morphologie et propriétés mécaniques de films lubrifiants auto-assemblés réticulés en milieu aqueux*. PhD thesis, Université BORDEAUX 1, 2010.
- [22] J. Krim. Qcm tribology studies of thin adsorbed films. *Nano Today*, 2(5) :38 – 43, 2007.
- [23] B. Bhushan, A.V. Kulkarni, V.N. Koinkar, M. Boehm, L. Odoni, C. Martelet, and M. Belin. Microtribological characterization of self-assembled and langmuir-blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy. *Langmuir*, 11(8) :3189–3198, 1995.
- [24] W.R. Ashurst, C. Yau, C. Carraro, R. Maboudian, and M.T. Dugger. Dichlorodimethylsilane as an anti-stiction monolayer for mems : a comparison to the octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 10(1) :41–49, 2001.
- [25] K-H. Cha and D-E. Kim. Investigation of the tribological behavior of octadecyltrichlorosilane deposited on silicon. *Wear*, 251 :1169 – 1176, 2001.
- [26] S. Achanta and J-P. Celis. Nanotribology of mems/nems. In Enrico Gnecco and Ernst Meyer, editors, *Fundamentals of Friction and Wear*, NanoScience and Technology, pages 521–547. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [27] E.E. Flater, W.R. Ashurst, and R.W. Carpick. Nanotribology of octadecyltrichlorosilane monolayers and silicon : Self-mated versus unmated interfaces and local packing density effects. *Langmuir*, 23(18) :9242–9252, 2007.
- [28] Ph. Stempflé and J. Takadoum. Multi-asperity nanotribological behavior of single-crystal silicon : Crystallography-induced anisotropy in friction and wear. *Tribology International*, 48(0) :35 – 43, 2012.
- [29] A. Domatti, Ph. Stempflé, P. Carrière, and J. Takadoum. Multi-asperity nanotribology of self-assembled monolayers grafted on silicon wafers displaying various crystallographic orientations and nanostructures. *Tribology Letters*, 51(2) :207–218, 2013.
- [30] R.J. Jaccodine. Surface energy of germanium and silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(6) :524–527, 1963.
- [31] M. Madou. *Fundamentals of microfabrication : the science of miniaturization*. CRC press, 2002.
- [32] T-R. Hsu. *MEMS & Microsystems : Design, Manufacture, and Nanoscale Engineering*. John Wiley & Sons, 2008.

- [33] Callister Jr. WD. *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2000. p. 782.
- [34] J. Kim. Why is (111) silicon a better mechanical material for mems? *Eurosensors XV 1*, pages 662–665, 2001.
- [35] B. Bhushan and Y.C. Jung. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. *Ultramicroscopy*, 107(10–11) :1033 – 1041, 2007.
- [36] M. Nosonovsky and B. Bhushan. Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 58 :162 – 193, 2007.
- [37] G. Amontons. De la résistance causée dans les machines. *Académie Royale des Sciences*, pages 206 – 222, 1699.
- [38] J. E. Dunkin and D. E. Kim. Measurement of static friction coefficient between flat surfaces. *Wear*, 193(2) :186 – 192, 1996.
- [39] F.P. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*, volume 1. Oxford university press, 1950.
- [40] E. Hornbogen. The role of fracture toughness in the wear of metals. *Wear*, 33(2) :251 – 259, 1975.
- [41] M. A. Moore and F. S. King. Abrasive wear of brittle solids. *Wear*, 60(1) :123 – 140, 1980.
- [42] N. P. Suh. The delamination theory of wear. *Wear*, 25(1) :111 – 124, 1973.
- [43] M. J. Murray, P. J. Mutton, and J. D. Watson. Abrasive wear mechanisms in steels. *Journal of Lubrication Technology*, 104(1) :9 – 16, 1982.
- [44] O. M. Braun and A. G. Naumovets. Nanotribology : Microscopic mechanisms of friction. *Surface Science Reports*, 60 :79 – 158, 2006.
- [45] C. M. Mate. *Tribology on the Small Scale : A Bottom Up Approach to Friction, Lubrication, and Wear*. Oxford University Press New York, 2008.
- [46] Y-W. Chung. *Micro-and Nanoscale Phenomena in Tribology*. CRC Press, 2011.
- [47] M. Billot, X. Xu, J. Agnus, E. Piat, and P. Stempflié. Multi-axis piezoresistive mems force sensor for friction measurement in multi-asperity contact. *submitted*, 2014.
- [48] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson. Contact of nominally flat surfaces. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 295(1442) :300–319, 1966.
- [49] B. Bhushan. Contact mechanics of rough surfaces in tribology : single asperity contact. *Applied Mechanics Reviews*, 49 :275–298, 1996.
- [50] R. Colaço. An afm study of single-contact abrasive wear : The rabinowicz wear equation revisited. *Wear*, 267(11) :1772 – 1776, 2009.
- [51] D. J. Whitehouse and J. F. Archard. The properties of random surfaces of significance in their contact. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 316(1524) :97–121, 1970.
- [52] Ph. Stempflié and J. von Stebut. Nano-mechanical behaviour of the 3rd body generated in dry friction-feedback effect of the 3rd body and influence of the surrounding environment on the tribology of graphite. *Wear*, 260(6) :601 – 614, 2006.



- [53] Ph. Stempflé, O. Pantalé, T. Djilali, R. Kouitat Njiwa, X. Bourrat, and J. Takadoum. Evaluation of the real contact area in three-body dry friction by micro-thermal analysis. *Tribology International*, 43(10) :1794 – 1805, 2010.
- [54] M. Brendlé and Ph. Stempflé. Triboreactions of graphite with moisture-a new model of triboreactor for integrating friction and wear. *Wear*, 254(9) :818 – 826, 2003.
- [55] J. Israelachvili, Y. Min, M. Akbulut, A. Alig, G. Carver, W. Greene, K. Kristiansen, E. Meyer, N. Pesika, K. Rosenberg, and H. Zeng. Recent advances in the surface forces apparatus (sfa) technique. *Reports on Progress in Physics*, 73(3) :036601, 2010.
- [56] M. Scherge and S. S. N. Gorb. *Biological Micro-and Nanotribology : Nature's Solutions (NanoScience and Technology)*. Springer, 2001.
- [57] J. Krim. Friction at the atomic scale. *Scientific American*, 275(4) :74 – 80, 1996.
- [58] J. Krim. Friction at the nano-scale. *Physics World*, 18 :31 – 34, 2005.
- [59] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, Mar 1986.
- [60] C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1942–1945, Oct 1987.
- [61] B. Bhushan. *Nanotribology and Nanomechanics, an Introduction*. Berlin Heidelberg : Springer, 2005. [ISBN 3-540-24267-8, p.1148].
- [62] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, and P. Hoffmann. Afm study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in mems/nems. *Ultramicroscopy*, 105 :176 – 188, 2005.
- [63] D. Tabor and R.H.S. Winterton. The direct measurement of normal and retarded van der waals forces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 312(1511) :435–450, 1969.
- [64] J.N. Israelachvili and D. Tabor. The measurement of van der waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 331(1584) :19–38, 1972.
- [65] G. Luengo, F-J. Schmitt, R. Hill, and J. Israelachvili. Thin film rheology and tribology of confined polymer melts : Contrasts with bulk properties. *Macromolecules*, 30(8) :2482–2494, 1997.
- [66] N. Chen, N. Maeda, M. Tirrell, and J. Israelachvili. Adhesion and friction of polymer surfaces : The effect of chain ends. *Macromolecules*, 38(8) :3491–3503, 2005.
- [67] M. Akbulut, A.R. Godfrey Alig, and J. Israelachvili. Triboelectrification between smooth metal surfaces coated with self-assembled monolayers (sams). *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(44) :22271–22278, 2006. PMID : 17078669.
- [68] A. Widom and J. Krim. Q factors of quartz oscillator modes as a probe of submonolayer-film dynamics. *Phys. Rev. B*, 34 :1403–1404, Jul 1986.
- [69] J. Krim and A. Widom. Damping of a crystal oscillator by an adsorbed monolayer and its relation to interfacial viscosity. *Phys. Rev. B*, 38 :12184–12189, Dec 1988.
- [70] E.T. Watts, J. Krim, and A. Widom. Experimental observation of interfacial slippage at the boundary of molecularly thin films with gold substrates. *Phys. Rev. B*, 41 :3466–3472, Feb 1990.

- [71] H.I. Kim, T. Koini, T.R. Lee, and S.S. Perry. Molecular contributions to the frictional properties of fluorinated self-assembled monolayers. *Tribology Letters*, 4(2) :137–140, 1998.
- [72] N.S. Tambe and B. Bhushan. Nanotribological characterization of self-assembled monolayers deposited on silicon and aluminium substrates. *Nanotechnology*, 16(9) :1549, 2005.
- [73] L-Y. Guo and Y-P. Zhao. Effect of chain length of self-assembled monolayers on adhesion force measurement by afm. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(12) :1281–1293, 2006.
- [74] S.P. Pujari, E. Spruijt, M.A. Cohen Stuart, C.J.M. van Rijn, J.M.J. Paulusse, and H. Zuillhof. Ultralow adhesion and friction of fluoro-hydro alkyne-derived self-assembled monolayers on h-terminated si(111). *Langmuir*, 28(51) :17690–17700, 2012.
- [75] N.K. Myshkin, A. Y. Grigoriev, A. M. Dubravin, O. Y. KOMKOV, and A. V. KOVALEV. Instruments for adhesion and friction measurements at micro/nano scale. In *Proc. Int. Conf. Viennano*, pages 213–218, 2005.
- [76] M. Scherge, X. Li, and J.A. Schaefer. The effect of water on friction of mems. *Tribology Letters*, 6 :215–220, 1999.
- [77] E-S. Yoon, R.A. Singh, H-J. Oh, and H. Kong. The effect of contact area on nano/micro-scale friction. *Wear*, 259 :1424 – 1431, 2005.
- [78] M. Manca, B. Cortese, I. Viola, A.S. Arico, R. Cingolani, and G. Gigli. Influence of chemistry and topology effects on superhydrophobic cf4-plasma-treated poly(dimethylsiloxane) (pdms). *Langmuir*, 24(5) :1833–1843, 2008.
- [79] B. Bhushan. Contact mechanics of rough surfaces in tribology : multiple asperity contact. *Tribology Letters*, 4(1) :1–35, 1998.
- [80] K.E. Petersen. Silicon as a mechanical material. *Proceedings of the IEEE*, 70(5) :420–457, 1982.
- [81] Z. Rymuza. Control tribological and mechanical properties of mems surfaces. part 1 : critical review. *Microsystem Technologies*, 5(4) :173–180, 1999.
- [82] B. Bhushan. Nanotribology and nanomechanics of mems/nems and biomems/bionems materials and devices. *Microelectronic Engineering*, 84(3) :387 – 412, 2007.
- [83] U. Pettersson and S. Jacobson. Influence of surface texture on boundary lubricated sliding contacts. *Tribology International*, 36(11) :857 – 864, 2003.
- [84] Ph. Stempflé and J. Takadoum. Micro/nanotribological studies of silicon and cnx coatings : Crystallography-induced anisotropy in friction and seizure. *Proc. of the 14th Nordic Symposium on Tribology*, page 9 pages, 2010.
- [85] Ph. Stempflé, A. Besnard, N. Martin, A. Domatti, and J. Takadoum. Accurate control of friction with nanosculptured thin coatings : Application to gripping in microscale assembly. *Tribology International*, 59(0) :67 – 78, 2013.
- [86] B. He, W. Chen, and Q.J. Wang. Surface texture effect on friction of a microtextured poly(dimethylsiloxane) (pdms). *Tribology Letters*, 31(3) :187–197, 2008.
- [87] A. Perl, D.N. Reinhoudt, and J. Huskens. Microcontact printing : Limitations and achievements. *Advanced Materials*, 21(22) :2257–2268, 2009.

- [88] T. Verho, J.T. Korhonen, L. Sainiemi, V. Jokinen, C. Bower, K. Franze, S. Franssila, P. Andrew, O. Ikkala, and R.H.A. Ras. Reversible switching between superhydrophobic states on a hierarchically structured surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pages 1–4, 2012.
- [89] C. Ngô and H. Ngô. *Physique des semi-conducteurs - 4e édition*. 2012. ISBN : 2100583433.
- [90] M. Elwenspoeck and H.V. Jansen. Silicon micromachining. *Cambridge University Press*, page 419, 1998.
- [91] J.W. Judy. Microelectromechanical systems (mems) : fabrication, design and applications. *Smart Materials and Structures*, 10(6) :1115, 2001.
- [92] Y.Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process : A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(2) :80 – 105, 2011.
- [93] T. Baldacchini, J.E. Carey, M. Zhou, and E. Mazur. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 22(11) :4917–4919, 2006.
- [94] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D.W. Wilkinson, and M.O. Riehle. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano Letters*, 5(10) :2097–2103, 2005.
- [95] H. Zhao, K-Y. Law, and V. Sambhy. Fabrication, surface properties, and origin of superoleophobicity for a model textured surface. *Langmuir*, 27(10) :5927–5935, 2011.
- [96] S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3114–3116, 1995.
- [97] S.Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu. Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon. *Nature*, 417(6891) :835–837, 2002.
- [98] B.D. Booth. *Molecular effect on the tribological properties of monolayer films*. PhD thesis, Vanderbilt University, 2011.
- [99] M. Masuko, H. Miyamoto, and A. Suzuki. Tribological characteristics of self-assembled monolayer with siloxane bonding to si surface. *Tribology International*, 40 :1587 – 1596, 2007.
- [100] M. Nosonovsky and B. Bhushan. *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces*. Berlin Heidelberg : Springer, 2008. [ISBN : 978-3-540-78424-1, p. 277].
- [101] M.K. Bhuyan, F. Courvoisier, P-A. Lacourt, M. Jacquot, R. Salut, L. Furfaro, and J-M. Dudley. High aspect ratio nanochannel machining using single shot femtosecond besel beams. *Applied Physics Letters*, 97(8) :081102–081102–3, 2010.
- [102] B.D. Booth, S.G. Vilt, J.B. Lewis, J.L. Rivera, E.A. Buehler, C. McCabe, and G.K. Jennings. Tribological durability of silane monolayers on silicon. *Langmuir*, 27(10) :5909–5917, 2011.
- [103] B.D. Booth, S.G. Vilt, C. McCabe, and G.K. Jennings. Tribology of monolayer films : Comparison between n-alkanethiols on gold and n-alkyl trichlorosilanes on silicon. *Langmuir*, 25(17) :9995–10001, 2009.
- [104] A. Galerie. *Traitements de surfaces en phase vapeur*. Hermès Science Publications, 2002.

- [105] H.J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras. *Analyse et technologie des surfaces : couches minces et tribologie*, volume 4. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [106] C. Manasterski. *La pulvérisation cathodique industrielle*. PPUR presses polytechniques, 2005.
- [107] B.J. Briscoe and D.C.B. Evans. The shear properties of langmuir-blodgett layers. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 380(1779) :389–407, 1982.
- [108] I. Fujiwara, T. Kamei, and J. Seto. Friction force microscopy study of the langmuir-blodgett films with different molecular structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(Part 1, No. 9A) :4932–4939, 1995.
- [109] D.D. Dominguez, R.L. Mowery, and N.H. Turner. Friction and durabilities of well-ordered, close-packed carboxylic acid monolayers deposited on glass and steel surfaces by the langmuir-blodgett technique. *Tribology Transactions*, 37(1) :59–66, 1994.
- [110] O. Levine and W.A. Zisman. Physical properties of monolayers adsorbed at the solid-air interface. i. friction and wettability of aliphatic polar compounds and effect of halogenation. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(8) :1068–1077, 1957.
- [111] R.M Overney, H. Takano, M. Fujihira, E. Meyer, and H-J. Güntherodt. Wear, friction and sliding speed correlations on langmuir-blodgett films observed by atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, 240(1-2) :105 – 109, 1994.
- [112] V.N. Bliznyuk, M.P. Everson, and V.V. Tsukruk. Nanotribological properties of organic boundary lubricants : Langmuir films versus self-assembled monolayers. *Journal of Tribology*, 120(3) :489–495, 1998.
- [113] F. Fan, X-D. Li, and T. Miyashita. Frictional properties of poly(n-polyfluoroalkylacrylamides) langmuir-blodgett films. *Thin Solid Films*, 348(1-2) :238 – 241, 1999.
- [114] S-W. Zhang and H-Q. Lan. Developments in tribological research on ultrathin films. *Tribology International*, 35(5) :321 – 327, 2002.
- [115] I-H. Sung, J-C. Yang, D-E. Kim, and B-S. Shin. Micro/nano-tribological characteristics of self-assembled monolayer and its application in nano-structure fabrication. *Wear*, 255(7-12) :808 – 818, 2003.
- [116] R. Arvind Singh, E-S. Yoon, H-G. Han, and H. Kong. Friction behaviour of chemical vapor deposited self-assembled monolayers on silicon wafer. *Wear*, 262(1-2) :130 – 137, 2007.
- [117] H. Liu, S.I-U. Ahmed, and M. Scherge. Microtribological properties of silicon and silicon coated with diamond like carbon, octadecyltrichlorosilane and stearic acid cadmium salt films : A comparative study. *Thin Solid Films*, 381(1) :135 – 142, 2001.
- [118] S. Audisio. Dépôts chimiques à partir d’une phase gazeuse. *Technique de l’Ingénieur*, Ref : M1660 :1 – 13, 1985.
- [119] A. Pockels. Surface tension. *Nature*, 43 :437–439, 1891.
- [120] A. Pockels. On the relative contamination of the water-surface by equal quantities of different substances. *Nature*, 46 :418–419, 1892.

- [121] A. Pockels. Relations between the surface-tension and relative contamination of water surfaces. *Nature*, 48 :152–154, 1893.
- [122] A. Pockels. On the spreading of oil upon water. *Nature*, 50 :223–224, 1894.
- [123] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids.1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) :1848–1906, 1917.
- [124] Lord Rayleigh F.R.S. Xxxvi. investigations in capillarity :-the size of drops.-the liberation of gas from supersaturated solutions.-colliding jets.-the tension of contaminated water-surfaces. *Philosophical Magazine Series 5*, 48(293) :321–337, 1899.
- [125] W.B. Hardy. The tension of composite fluid surfaces and the mechanical stability of films of fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 86(591) :610–635, 1912.
- [126] K.B. Blodgett. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *Journal of the American Chemical Society*, 57(6) :1007–1022, 1935.
- [127] K.B. Blodgett and I. Langmuir. Built-up films of barium stearate and their optical properties. *Phys. Rev.*, 51 :964–982, 1937.
- [128] F.P. Bowden and D. Tabor. The friction of lubricated metals. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 239 :1–27, 1940.
- [129] T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, and S. Mittler. Formation of uniform self-assembly monolayers by choosing the right solvent : Ots on silicon wafer, a case study. *Applied Surface Science*, 254(15) :4611 – 4619, 2008.
- [130] M-H. Jung and H-S. Choi. Characterization of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on silicon (100) surface. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26 :1778–1784, 2009.
- [131] J. Dong, A. Wang, K.Y. Simon Ng, and G. Mao. Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 515(4) :2116 – 2122, 2006.
- [132] Y. X. Zhuang, O. Hansen, T. Knieling, C. Wang, P. Rombach, W. Lang, W. Benecke, M. Kehlenbeck, and J. Koblitz. Vapor-phase self-assembled monolayers for anti-stiction applications in mems. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 16(6) :1451–1460, 2007.
- [133] O.P. Khatri and S.K. Biswas. Thermal stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled on a polycrystalline aluminium surface. *Surface Science*, 572(2–3) :228 – 238, 2004.
- [134] H. Cheng and Y. Hu. Influence of chain ordering on frictional properties of self-assembled monolayers (sams) in nano-lubrication. *Advances in Colloid and Interface Science*, 171-172(0) :53–65, 2012.
- [135] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, and J.J. Benattar. Silanation of silica surfaces. a new method of constructing pure or mixed monolayers. *Langmuir*, 7(8) :1647–1651, 1991.
- [136] Y. Hussain, J. Krim, and C. Grant. Ots adsorption : A dynamic qcm study. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 262(1-3) :81 – 86, 2005.
- [137] S.R. Wasserman, Y.T. Tao, and G.M. Whitesides. Structure and reactivity of alkyl-siloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir*, 5(4) :1074–1087, 1989.

- [138] R.R. Rye. Transition temperatures for n-alkyltrichlorosilane monolayers. *Langmuir*, 13(9) :2588–2590, 1997.
- [139] M. Masuko. Proc. of leeds-lyon symposium on tribology. Lyon (France), 2011.
- [140] S. Sambasivan, S. Hsieh, D.A. Fischer, and S.M. Hsu. Effect of self-assembled monolayer film order on nanofriction. *Journal of Vacuum Science Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 24(4) :1484–1488, 2006.
- [141] C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton, and C.M. Lieber. Functional group imaging by chemical force microscopy. *Science*, 265(5181) :2071–2074, 1994.
- [142] J.B. Brzoska, I.B. Azouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates : A step toward reproducibility. *Langmuir*, 10(11) :4367–4373, 1994.
- [143] A.N. Parikh, D.L. Allara, I.B. Azouz, and F. Rondelez. An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(31) :7577–7590, 1994.
- [144] Y. Wang and M. Lieberman. Growth of ultrasMOOTH octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on sio2. *Langmuir*, 19(4) :1159–1167, 2003.
- [145] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, and E. Hasselbrink. An afm study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon. *Surface Science*, 532-535(0) :963 – 969, 2003.
- [146] S.A. Kulkarni, S.A. Mirji, A.B. Mandale, R.P. Gupta, and K.P. Vijayamohanan. Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on si (100) substrate. *Materials Letters*, 59(29-30) :3890 – 3895, 2005.
- [147] J. Gun and J. Sagiv. On the formation and structure of self-assembling monolayers : Iii. time of formation, solvent retention, and release. *Journal of Colloid and Interface Science*, 112(2) :457 – 472, 1986.
- [148] M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, and M. Thompson. Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir*, 10(10) :3607–3614, 1994.
- [149] S.R. Cohen, R. Naaman, and J. Sagiv. Thermally induced disorder in organized organic monolayers on solid substrates. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(14) :3054–3056, 1986.
- [150] N.D. Spencer. Lubricating surfaces with polymer brushes. 2012. 15th Nordic Symposium on Tribology, NORDTRIB 2012.
- [151] M. Calistri-Yeh, E.J. Kramer, R. Sharma, W. Zhao, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, and J.D. Brock. Thermal stability of self-assembled monolayers from alkylchlorosilanes. *Langmuir*, 12(11) :2747–2755, 1996.
- [152] J. Barriga, B. Coto, and B. Fernandez. Molecular dynamics study of optimal packing structure of ots self-assembled monolayers on sio2 surfaces. *Tribology International*, 40(6) :960 – 966, 2007. Numerical Simulation Methods in Tribology : possibilities and limitations.
- [153] S.A. Kulkarni, S.A. Mirji, A.B. Mandale, and K.P. Vijayamohanan. Thermal stability of self-assembled octadecyltrichlorosilane monolayers on planar and curved silica surfaces. *Thin Solid Films*, 496(2) :420 – 425, 2006.

- [154] H.K. Kim, J.P. Lee, C.R. Park, H.T. Kwak, and M.M. Sung. Thermal decomposition of alkylsiloxane self-assembled monolayers in air. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(18) :4348–4351, 2003.
- [155] G.J. Kluth, M.M. Sung, and R. Maboudian. Thermal behavior of alkylsiloxane self-assembled monolayers on the oxidized si(100) surface. *Langmuir*, 13(14) :3775–3780, 1997.
- [156] J.S. Lewis and M.S. Weaver. Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 10(1) :45–57, 2004.
- [157] G. Wang, H. Yoo, S-I. Na, T-W. Kim, B. Cho, D-Y. Kim, and T. Lee. Electrical conduction through self-assembled monolayers in molecular junctions : Au/molecules/au versus au/molecule/pedot :pss/au. *Thin Solid Films*, 518(2) :824 – 828, 2009.
- [158] M. Ramin. *Synthèses de nouvelles monocouches auto-assemblées à partir d’organosilanes fonctionnels capables d’auto-association par liaisons hydrogène*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2010.
- [159] S. Vidyala, W. Asghar, and S. Iqbal. Porous organic nanolayers for coating of solid-state devices. *Journal of Nanobiotechnology*, 9(1) :18, 2011.
- [160] W. Jiang, J. Luo, and S. Wen. Tribological properties of ots self-assembled monolayers. *Chinese Science Bulletin*, 46 :698–701, 2001.
- [161] S. Ren, S. Yang, Y. Zhao, J. Zhou, T. Xu, and W. Liu. Friction and wear studies of octadecyltrichlorosilane sam on silicon. *Tribology Letters*, 13 :233–239, 2002.
- [162] H-S. Ahn, P.D. Cuong, S. Park, Y-W. Kim, and J-C. Lim. Effect of molecular structure of self-assembled monolayers on their tribological behaviors in nano- and micro-scales. *Wear*, 255(7-12) :819 – 825, 2003.
- [163] S. Ren, S-R. Yang, J-Q. Wang, W-M. Liu, and Y-P. Zhao. Preparation and tribological studies of stearic acid self-assembled monolayers on polymer-coated silicon surface. *Chemistry of Materials*, 16(3) :428–434, 2004.
- [164] W. Hild, S.I-U. Ahmed, G. Hungenbach, M. Scherge, and J.A. Schaefer. Microtribological properties of silicon and silicon coated with self-assembled monolayers : effect of applied load and sliding velocity. *Tribology Letters*, 25 :1–7, 2007.
- [165] X. Wang, X. Zhang, I. Ahmed, Y. Liu, and S. Wen. Friction properties of ots sams and silicon surface under water lubrication. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 24(2) :273–277, 2009.
- [166] Y. Song, R. Premachandran Nair, M. Zou, and Y.A. Wang. Adhesion and friction properties of micro/nano-engineered superhydrophobic/hydrophobic surfaces. *Thin Solid Films*, 518(14) :3801 – 3807, 2010.
- [167] Ph. Stempflé, F. Pollet, and L. Carpentier. Influence of intergranular metallic nanoparticles on the fretting wear mechanisms of fe-cr-al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nanocomposites rubbing on ti-6al-4v. *Tribology International*, 41(11) :1009 – 1019, 2008.
- [168] E. Piat, J. Abadie, and S. Oster. Nanoforce estimation based on kalman filtering and applied to a force sensor using diamagnetic levitation. *Sensors and Actuators A : Physical*, 179(0) :223 – 236, 2012.

- [169] S. Oster. *Etude et réalisation d'un prototype avancé de plateforme de mesure de micro et nanoforce par lévitation diamagnétique*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2012.
- [170] A.M. Ousaid. *Conception d'une chaîne de micro téléopération stable et transparente*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [171] O. Favrat. *Métrologie de la propreté de surface par sonde locale*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2011.
- [172] J. Saccani. *Réalisation de systèmes membranaires modèles et étude de leur organisation par microscopie à l'angle de Brewster, spectroscopie PM-IRRAS et dichroïsme circulaire vibrationnel*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2003.
- [173] K. Mougín and H. Haidara. Nanoscale friction of self-assembled monolayers. In Enrico Gnecco and Ernst Meyer, editors, *Fundamentals of Friction and Wear*, NanoScience and Technology, pages 619–645. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [174] J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M Chovelon, and N. Jaffrezic-Renault. Influence of the deposition process on the structure of grafted alkylsilane layers. *Langmuir*, 13(8) :2271–2278, 1997.
- [175] P. Stempflié, A. Domatti, and J. Takadoum. Nanotribologie pour les microsystèmes (mems). *Séminaire FEMTO-ST*, Belfort, 2-3 juillet 2012.
- [176] J. Choi, H. Morishita, and T. Kato. Frictional properties of bilayered mixed lubricant films on an amorphous carbon surface : effect of alkyl chain length and sam/pfpe portion. *Applied Surface Science*, 228 :191 – 200, 2004.
- [177] J. Bennès, S. Ballandras, and F. Chérioux. Easy and versatile functionalization of lithium niobate wafers by hydrophobic trichlorosilanes. *Applied Surface Science*, 255(5, Part 1) :1796 – 1800, 2008.
- [178] V. M. Muller, V. S. Yushchenko, and B. V. Derjaguin. On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 77(1) :91 – 101, 1980.
- [179] R. G. Horn, J. N. Israelachvili, and F. Pribac. Measurement of the deformation and adhesion of solids in contact. *Journal of Colloid and Interface Science*, 115(2) :480 – 492, 1987.
- [180] M.N. Gardos. Tribological behavior of polycrystalline and single-crystal silicon. *Tribology Letters*, 2(4) :355–373, 1996.
- [181] H.H. Gatzert and M. Beck. Investigations on the friction force anisotropy of the silicon lattice. *Wear*, 254(11) :1122 – 1126, 2003.
- [182] M. Chandross, C.D. Lorenz, M.J. Stevens, and G.S. Grest. Simulations of nanotribology with realistic probe tip models. *Langmuir*, 24(4) :1240–1246, 2008.
- [183] I.M. Sivebaek, V.N. Samoilov, and B.N.J. Persson. Squeezing molecularly thin alkane lubrication films : Layering transitions and wear. *Tribology Letters*, 16 :195–200, 2004.
- [184] A. Casoli, M. Brendlé, J. Schultz, P. Auroy, and G. Reiter. Friction induced by grafted polymeric chains. *Langmuir*, 17(2) :388–398, 2001.
- [185] Y. Liu, T. Wu, and D.F. Evans. Lateral force microscopy study on the shear properties of self-assembled monolayers of dialkylammonium surfactant on mica. *Langmuir*, 10(7) :2241–2245, 1994.



- [186] M. Salmeron. Generation of defects in model lubricant monolayers and their contribution to energy dissipation in friction. *Tribology Letters*, 10 :69–79, 2001.
- [187] C-D. Wu, T-H. Fang, and J-F. Lin. Nanotribology of self-assembled monolayer with a probe tip investigated using molecular dynamics simulations. *Micron*, 44(0) :410 – 418, 2013.
- [188] I.M. Sivebaek, V.N. Samoilov, and B.N.J. Persson. Velocity dependence of friction of confined hydrocarbons. *Langmuir*, 26(11) :8721–8728, 2010. PMID : 20210317.
- [189] Ph. Stempflé, T. Djilali, Njiwa R.K., M. Rousseau, E. Lopez, and X. Bourrat. Thermal-induced wear mechanisms of sheet nacre in dry friction. *Tribology Letters*, 35(2) :97–104, 2009.
- [190] Ph. Stempflé, A. Domatti, A.D. Hoang, and J. Takadom. Mechanical and chemical wear components in environmental multi-asperity nanotribology. *Tribology International*, 2014.
- [191] B.D. Booth, N.J. Martin, E.A. Buehler, C. McCabe, and G.K. Jennings. Tribological characterization of gradient monolayer films from trichlorosilanes on silicon. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 412(0) :57 – 63, 2012.
- [192] X. Xiao, J. Hu, D.H. Charych, and M. Salmeron. Chain length dependence of the frictional properties of alkylsilane molecules self-assembled on mica studied by atomic force microscopy. *Langmuir*, 12(2) :235–237, 1996.
- [193] W. Zhao, L. Wang, and Q. Xue. Design and fabrication of nanopillar patterned au textures for improving nanotribological performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3) :788–794, 2010. PMID : 20356282.
- [194] W. Zhao, L. Wang, and Q. Xue. Influence of micro/nano-textures and chemical modification on the nanotribological property of au surface. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1–3) :191 – 196, 2010.
- [195] R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994, 1936.
- [196] R.N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9) :1466–1467, 1949.
- [197] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40 :546–551, 1944.
- [198] R.E. Johnson and R.H. Dettre. Contact angle hysteresis. *Contact angle, wettability, and adhesion. Advances in Chemistry Series*, 43 :112–135, 1964.
- [199] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(50) :19512–19517, 1996.
- [200] J. Bico, U. Thiele, and D. Quéré. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3) :41 – 46, 2002.
- [201] M. Ma and R.M. Hill. Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4) :193 – 202, 2006.
- [202] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer, and H-J. Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9) :3254–3258, 2013.

- [203] Y.J. Jung and B. Bhushan. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, 57(12) :1057 – 1060, 2007.
- [204] Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, and J. Lee. Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity. *Langmuir*, 25(11) :6129–6136, 2009.
- [205] N. A. Patankar. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. *Langmuir*, 19(4) :1249–1253, 2003.
- [206] Y. He, C. Jiang, H. Yin, J. Chen, and W. Yuan. Superhydrophobic silicon surfaces with micro-nano hierarchical structures via deep reactive ion etching and galvanic etching. *Journal of Colloid and Interface Science*, 364(1) :219 – 229, 2011.
- [207] O. Pantalé. An object-oriented programming of an explicit dynamics code : application to impact simulation. *Advances in Engineering Software*, 33(5) :297 – 306, 2002.
- [208] A.P. Quist, E. Pavlovic, and S. Oscarsson. Recent advances in microcontact printing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3) :591–600, 2005.
- [209] D. Qin, Y. Xia, and G.M. Whitesides. Soft lithography for micro-and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5(3) :491 – 502, 2010.
- [210] G. Arslan, M. Özmen, I. Hatay, I.H. Gübbük, and M. Ersöz. Microcontact printing of an alkylsilane monolayer on the surface of glass. *Turkish Journal of Chemistry*, 32 :313–321, 2008.
- [211] C. Drummond, J. Israelachvili, and Ph. Richetti. Friction between two weakly adhering boundary lubricated surfaces in water. *Physical Review E*, 67(6) :066110, 2003.
- [212] C. Drummond and P. Richetti. Nanotribologie : les processus élémentaires du frottement. *Techniques de l'ingénieur*, base documentaire : TIB464DUO :11, 2010.
- [213] J. Krim, D.H. Solina, and R. Chiarello. Nanotribology of a kr monolayer : A quartz-crystal microbalance study of atomic-scale friction. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :181–184, Jan 1991.



## Résumé :

A l'échelle micro-nanométrique, la fiabilité et la durée de vie des microsystèmes (MEMS), généralement réalisés en silicium, sont fortement affectées par les effets de frottement, d'adhésion, d'usure... L'objectif de ce travail est d'étudier les mécanismes de frottement et d'usure sur des wafers de silicium. Le comportement micro-nanotribologique de monocouches auto-assemblées (SAMs) d'alkyltrichlorosilane, déposées sur des wafers de silicium de différentes orientations cristallographiques – *i.e.* Si(100), Si(111) et Si(110), a été étudié à l'aide d'un nanotribomètre. Les paramètres modifiés au cours de l'étude sont les suivants : la longueur de la chaîne, les paramètres tribologiques (charge normale, vitesse de glissement, distance de glissement, taux d'humidité relative et température du substrat) et les propriétés de surface du silicium (orientation cristallographique, topographie). Les résultats expérimentaux montrent que le comportement nanotribologique des monocouches greffées sur des substrats polis est influencé par l'homogénéité du film et la fraction d'aire qu'il couvre. Ces deux paramètres étant contrôlés par le temps d'immersion et l'orientation cristallographique du substrat. La topographie du silicium a également été modifiée de manière à créer des motifs périodiques (microstructure par DRIE). Le comportement tribologique de ces surfaces revêtues d'OTS est contrôlé par les variations des propriétés physico-chimiques des surfaces et la fragilité de la microstructure. Pour s'affranchir des problèmes de fragilité, des motifs structurés à l'échelle nanométrique sont réalisés par nano-impression.

**Mots-clés :** Nanotribologie, monocouche auto-assemblée (SAM), orientation cristallographique du substrat, MEMS, microstructuration.

## Abstract:

At micro and nanoscale, fiability and durability of micromechanical devices (MEMS), usually manufactured of silicon, are strongly affected by the friction effects, adhesion, wear... The aim of this work is to study the mechanisms of friction and wear of silicon wafers. Micro/nanotribological study of self-assembled monolayers (SAMs) derived from n-alkyltrichlorosilanes deposited on silicon wafers displaying various crystallographic orientations – *i.e.* Si (100), Si (111) and Si (110) – has been conducted using a nanotribometer (ball-on-disc). The parameters that have been varied are : the alkyl chain length, the tribological parameters (normal load, sliding velocity, sliding distance, relative humidity level and substrate's temperature) and surface characteristics of the silicon substrates (crystallographic orientation, roughness). On smooth silicon substrates, experimental results show that the tribological behaviour of SAMs is control by the film's homogeneity and the surface coverage of the monolayer in connection with the time immersion and the crystallographic orientation of the substrate. The topography of silicon was also modified by changing the microstructure by DRIE in order to create periodic patterns. The tribological behavior of OTS SAM grafted on microstructured surfaces was controlled by the changes in physico-chemical properties and the fragility of the patterns. To overcome the problems of fragility of these surfaces, patterns at the nanoscale are achieved by nanoimprint.

**Keywords:** Nanotribology, self-assembled monolayer (SAM), substrate cristallographic orientation, MEMS, microstructuration.

SPIM